

**2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-substituierte Verbindungen von
Germanium, Zinn, Selen und Tellur:**

**Synthesen, reaktives Verhalten und
spektroskopische Untersuchungen**

Lutz Lange

*Diss
Olden burg
1987*

2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-substituierte Verbindungen von
Germanium, Zinn, Selen und Tellur:

Synthesen, reaktives Verhalten und
spektroskopische Untersuchungen

Vom
Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von
Lutz Lange
geb. am 30.06.1956
in Sande, Kr. Friesland

Referent: Prof. Dr. W.-W. du Mont
Korreferent: Prof. Dr. M. Weidenbruch
Mündliche Prüfung: 27.03.1987

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1983 bis Februar 1987 im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg unter der Leitung von Prof. Dr. W.-W. du Mont

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont für die Themenstellung, für die wissenschaftliche Anleitung und die stete Bereitschaft zur klärenden Diskussion

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	12
3.	Diskussion der Ergebnisse	14
3.1.	Darstellung von 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol	15
3.2.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium	16
3.3.	Darstellung und Charakterisierung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid	17
3.3.1.	^1H -DNMR von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid	23
3.3.2.	Röntgenstrukturanalyse von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid	29
3.4.	Darstellung und Charakterisierung von (n-Butyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)tellurid	31
3.5.	Darstellung und Charakterisierung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid	32
3.6.	Darstellung von Chloro-diisopropylphosphan	34
3.7.	Darstellung von Tetraisopropyldiphosphan	35
3.8.	Darstellung von Di-tert-butylchlorphosphan	35
3.9.	Darstellung von Tetra-tert-butyldiphosphan	36
3.10.	Umsetzung von Tetra-tert-butyldiphosphan mit Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid	36
3.11.	Reaktion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Tetraisopropyldiphosphan	41
3.12.	Thermische und photochemische Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Tri-tert-butylcyclotriphosphan	43
3.13.	Versuchte Reaktion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Tetra-tert-butyldiphosphan	44

3.14.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium	45
3.14.1	Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium	48
3.15.	Darstellung von Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)phosphan	51
3.16.	Darstellung von Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan	54
3.17.	Darstellung von Diisopropyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan	57
3.18.	Darstellung von Di-tert-butyl(trichlorsilyl)phosphan	60
3.19.	Darstellung von Di-tert-butyl(trichlorsilyl)phosphan-Silberbromid	61
3.20.	Darstellung von Germaniumdichlorid-Dioxan	64
3.21.	Reaktionen von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium mit Germaniumdichlorid-Dioxan	64
3.21.1.	Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium mit Germaniumdichlorid-Dioxan bei Zimmertemperatur	67
3.21.2.	Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium mit Germaniumdichlorid-Dioxan bei -70 ⁰ C	68
3.22.	Darstellung von Chlortrimethylstannan	70
3.23.	Darstellung und Charakterisierung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan	71
3.24.	Darstellung und Charakterisierung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)silan	74
3.25.	Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan mit Germaniumdichlorid-Dioxan	75

3.25.1.	Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan mit Zinndichlorid	76
3.26.	Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)silan mit Germaniumdichlorid-Dioxan	77
3.27.	Darstellung und Charakterisierung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german	78
3.28.	Umsetzung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Magnesium	82
3.29.	Umsetzung von Dichlor-(bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Dikaliumcyclo-octatetraenid	83
3.30.	Reduktion von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Lithium-naphtalid	84
3.30.1	Zusammenfassende Beschreibung der Ergebnisse über die Versuche, freies Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)germylen(II) darzustellen	85
3.31.	Darstellung und Charakterisierung von Pentacarbonyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)germylen)wolfram(0)	88
3.32.	Darstellung von Pentacarbonyl(dichlor(tetrahydrofuran)germylen)wolfram(0)	97
3.33.	Umsetzung von Pentacarbonyl(dichlor(tetrahydrofuran)germylen)wolfram(0) mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium	98
3.34.	Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen	100
3.35.	Versuchte Umsetzung von Bis(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)germylen mit 2,3-Dimethylbutadien	103
3.36.	Additionsreaktion von elementarem Schwefel an Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen	104
3.36.1.	1D-NMR-Spektren des Additionsproduktes	106

3.36.2.	2D-NMR-Spektren des Additionsproduktes	110
	^1H , ^{13}C - , -Korrelationsspektren über ^1J - kopplungen	112
	H,C-COLOC-NMR-Spektren	116
3.37.	Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butyl- phenyl)stannilen mit elementarem Schwefel	120
3.37.1	Charakterisierung von 1,1,2,2-Tetra-n-butyl- 1,2-di-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)distannan	122
3.38.	Folgereaktionen von Bis(2,4,6-tri-tert- butylphenyl)germylen bei Zimmertemperatur	123
4.	Beschreibung der Versuche	130
4.1.1.	Meßmethoden und -geräte	130
4.1.2.	Lösungsmittel und Reagentien	132
4.2.	Durchführung der Versuche	
4.2.1.	Darstellung von 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butyl- benzol	133
4.2.2.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl- lithium	134
4.2.3.	Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butyl- phenyl)ditellurid	134
4.2.3.1.	Röntgenstrukturanalyse von Bis(2,4,6-tri- tert-butylphenyl)ditellurid	136
4.2.4.	Darstellung von (n-Butyl)(2,4,6-tri-tert- butylphenyl)tellurid	137
4.2.5.	Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butyl- phenyl)diselenid	138
4.2.6.	Darstellung von Chloro-diisopropylphosphan	140
4.2.7.	Darstellung von Tetraisopropyldiphosphan	141
4.2.8.	Darstellung von Di-tert-butylchlorphosphan	141
4.2.9.	Darstellung von Tetra-tert-butylldiphosphan	142

4.2.10.	Umsetzung von Tetra-tert-butylidiphosphan mit	142
	Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid	
4.2.10.1.	Thermische Zersetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid	143
4.2.11.	Reaktion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-ditellurid mit Tetraisopropyldiphosphan	144
4.2.12.	Thermische und photochemische Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Tri-tert-butylcyclotriphosphan	145
4.2.13.	Versuchte Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Tetra-tert-butylidiphosphan	146
4.2.14.	Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-selenolithium	146
4.2.14.1.	Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium	147
4.2.15.	Darstellung von Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)phosphan	148
4.2.16.	Darstellung von Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan	149
4.2.17.	Darstellung von Diisopropyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan	150
4.2.18.	Darstellung von Di-tert-butyl(trichlorsilyl)-phosphan	151
4.2.19.	Darstellung von Di-tert-butyl(trichlorsilyl)-phosphan-Silberbromid	152
4.2.20.	Darstellung von Germaniumdichlorid-Dioxan	153
4.2.21.	Reaktionen von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-selenolithium mit Germaniumdichlorid-Dioxan	154
4.2.22.	Darstellung von Chlortrimethylstannan	155
4.2.23.	Darstellung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan	156

4.2.24.	Darstellung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)silan	157
4.2.25.	Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan mit Germaniumdichlorid-Dioxan	158
4.2.25.1.	Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan mit Zinndichlorid	159
4.2.26.	Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)silan mit Germaniumdichlorid-Dioxan	159
4.2.27.	Darstellung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german	160
4.2.28.	Umsetzung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Magnesium	161
4.2.29.	Umsetzung von Dichlor-(bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Dikaliumcyclo-octatetraenid	162
4.2.30.	Reduktion von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Lithium-naphtalid	163
4.2.31.	Darstellung von Pentacarbonyl(bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)germylen)wolfram(0)	163
4.2.32.	Darstellung von Pentacarbonyl(dichlor(tetrahydrofuran)germylen)wolfram(0)	165
4.2.33.	Umsetzung von Pentacarbonyl(dichlor(tetrahydrofuran)germylen)wolfram(0) mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium	166
4.2.34.	Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen	167
4.2.35.	Versuchte Umsetzung von Bis(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)germylen mit 2,3-Dimethylbutadien	168
4.2.36.	Additionsreaktion von elementarem Schwefel an Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen	169

4.2.37.	Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butyl-phenyl)stannylen mit elementarem Schwefel	171
4.2.38.	Folgereaktionen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen bei Zimmertemperatur	173
5.	Zusammenfassung	175
6.	Literaturverzeichnis	181
7.	Anhang	
	Ortsparameter und isotrope Thermalparameter von ArSeLi-3THF	187
	Ortsparameter und Thermalparameter von ArTeTeAr	188

1. Einleitung

Die Struktur und die Reaktivität molekularer chemischer Verbindungen wird sehr oft bestimmt durch die Raumerfüllung von Substituenten, die in den Molekülen enthalten sind. Von besonderem Interesse sind dabei Verbindungen, die sterisch extrem anspruchsvolle Gruppen enthalten. Neben der Synthese und der Charakterisierung neuer Substanzen stehen dabei das Studium von konformativen und dynamischen Effekten und/oder die Untersuchung und Aufklärung ungewöhnlicher Bindungssituationen im Vordergrund.

In der organischen Chemie wird die Abweichung von der "normalen" Geometrie von Molekülen in erster Linie an Ringsystemen studiert, die die Verzerrung von Bindungswinkeln und die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen Atomen gegenüber nicht gespannten, acyclischen Systemen verstärken. Die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in ein Molekül hat dagegen in der organischen Chemie lange Zeit nicht denselben Grad an Beachtung gefunden wie die erstgenannte Methode⁽¹⁾. In den letzten Jahren sind aber hier einige erstaunliche und spektakuläre Synthesen gelungen. Erinnert sei an dieser Stelle lediglich an die bemerkenswerte Darstellung von Tetra-tert-butyltetrahedran, die im Jahre 1978 von G.Maier et al veröffentlicht wurde⁽²⁾. Auch in der elementorganischen Chemie wurden gerade in der letzten Zeit durch die Verwendung von Substituenten mit großer Raumerfüllung ungewöhnliche Verbindungen synthetisiert und erstaunliche chemische und physikalische Eigenschaften von Molekülen gefunden und untersucht.

Zu den wohl am häufigsten benutzten Substituenten mit großer

Raumerfüllung gehören die Tert-butyl-, die Bis(trimethylsilyl)methyl-, die Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppe und in den ortho-Positionen alkylierte Aromaten.

Im folgenden sollen einige der wesentlichen Untersuchungen an sterisch gehinderten Molekülen mit vor allem den zuletzt erwähnten Substituenten an Atomen der IV., V. und VI. Hauptgruppe im Überblick dargestellt werden.

Im Vordergrund des Interesses bei der Untersuchung von Element IVa- und Element Va-Verbindungen mit sperrigen Substituenten stehen in den letzten Jahren solche Spezies, die Element-Element- Mehrfachbindungen oder kleine Ringe ausbilden oder in einer ungewöhnlichen Oxidationsstufe monomer vorliegen. Schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts wurden molekulare Verbindungen der schweren Hauptgruppenelemente beschrieben, die angeblich Element-Element- Mehrfachbindungen enthielten, z.B.^(3,4). Spätestens seit der routinemäßigen Durchführung von Röntgenstrukturanalysen konnte aber gezeigt werden, daß diese Substanzen alle unter Normalbedingungen oligomer vorliegen. Das führte zu dem Schluß, daß Verbindungen der schweren Hauptgruppenelemente mit Mehrfachbindungen nicht isolierbar seien. Diese Ansicht, die noch bis vor wenigen Jahren in Lehrbüchern vertreten wurde, wurde häufig als "klassische Doppelbindungsregel" bezeichnet, die besagt, daß Elemente mit einer Hauptquantenzahl größer als 2 nicht in der Lage sind, beständige p_{π} - p_{π} Bindungen mit sich selbst oder anderen Elementen einzugehen⁽⁵⁾.

Die Beständigkeit der Oxidationsstufe +2 von Elementen der IV. Hauptgruppe (Elektronenkonfiguration ns^2p^2) nimmt erfahrungsgemäß von Kohlenstoff zum Blei zu. Die wohl beste Beschreibung dieses Phänomens für kovalente Verbindungen

bietet der Vergleich von Promotions- und Bindungsenergien. Im allgemeinen nehmen die Bindungsenergien in der Reihenfolge Si-X, Ge-X, Sn-X, Pb-X ab. Gegebenenfalls kann die Bindungsenergie, die bei der Reaktion $\text{MX}_2 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{MX}_4$ frei wird, zu klein sein, um die Promotionsenergie $\text{M}^{\text{II}} \longrightarrow \text{M}^{\text{IV}}$ zu kompensieren. Die zweiwertige Spezies wird dann die stabilere sein. Diese thermochemische Betrachtungsweise gilt aber strenggenommen nur für isolierte Moleküle und vernachlässigt die Wechselwirkungen in Festkörpern.

Die stabile Oxidationsstufe in organischen bzw. elementorganischen Verbindungen der Elemente der IV. Hauptgruppe ist +4 (von Kohlenstoff zu Blei abnehmend). Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Chemie der Organoelementverbindungen bis in die siebziger Jahre hinein weitgehend die der vierwertigen Verbindungen war (abgesehen von reaktiven Zwischenstufen, die mit Hilfe von Abfangreagenzien nachgewiesen wurden).

Eine Ausnahme bildete das 1956 von E. O. Fischer und H. Grubert synthetisierte Dicyclopentadienylzinn(II)⁽⁶⁾



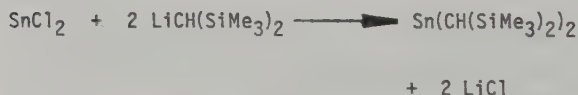
Schon Fischer und Grubert konnten zeigen, daß die Verbindung in Benzol monomer ist. Aber auch in der Gasphase⁽⁷⁾ und im festen Zustand⁽⁸⁾ liegen monomere Spezies mit gewinkelter Sandwich-Struktur vor. Es vergingen beinahe 30 Jahre, bis das erste "Germanocen" von W.-W. du Mont et al durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden konnte⁽⁹⁾, und erst vor kurzem wurde von Jutzi et al das

erste "Silicocen" gefunden⁽¹⁰⁾.

Sofern nicht elektronische Faktoren, wie in den vorgestellten Verbindungen, oder sterische eine Polymerisation verhindern, erfolgt die Stabilisierung bei rein organisch substituierten Stannylene über die Knüpfung von Sn-Sn-Einfachbindungen.

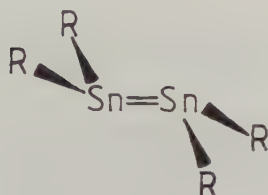
Die zweiwertigen Spezies in den Metallocenen der IV. Hauptgruppe werden durch die besonderen elektronischen Eigenschaften der Cyclopentadienylliganden stabilisiert.

Die kinetische Stabilisierung einer Sn(II)- Spezies mit Hilfe des sehr sperrigen Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden ist erst ca. 20 Jahre nach der Fischerschen Stannocensynthese M.F. Lappert und P.J. Davidson gelungen⁽¹¹⁾:

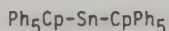


Die Verbindung ist in der Gasphase und in sehr verdünnter Lösung monomer, dimerisiert aber im festen Zustand; jedes Zinnatom ist pyramidal von seinen Substituenten umgeben. Diese doppelte trans-pyramidale Anordnung wird auch bei Digermenen beobachtet und unterscheidet die Doppelbindungssysteme der schweren Elemente der IV. Hauptgruppe von den Alkenen, die eindeutig eine planare Anordnung der Substituenten bevorzugen; stabile Disilene nehmen eine Zwischenstellung ein; man beobachtet sowohl pyramidale als auch planare Umgebung an den Siliciumatomen; die Abweichungen von der planaren Anordnung sind aber gering.

Die Struktur des vorgestellten Distannens kann etwa folgendermaßen wiedergegeben werden:



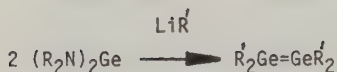
J.J.Zuckerman et al berichteten 1984 über eine Verbindung, in der sowohl sterische als auch elektronische Faktoren die Zinn(II)-Spezies begünstigen. In Decaphenylstannocen



sind die Cyclopentadienylreste sandwichartig (wie in Ferrocen) angeordnet. Dies war das erste Beispiel für eine molekulare, niederwertige Verbindung eines Hauptgruppenelements, in der das freie Elektronenpaar stereochemisch inert ist.

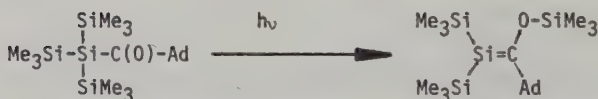
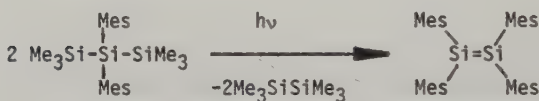
Germylene und Stannylene mit Heteroatomen in α -Position, die in Lösung und im festen Zustand monomer vorliegen, wurden vor allem von M.F.Lappert untersucht. Eine Auswahl findet man in Kapitel 3.21. dieser Arbeit.

M.F.Lappert et al konnten auch das erste, im festen Zustand dimere Germyle mit dem schon erwähnten Bis(trimethylsilyl)-methyl-Substituenten synthetisieren und röntgenographisch charakterisieren⁽¹³⁾:



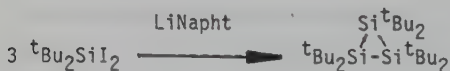
R = Trimethylsilyl, R' = Bis(trimethylsilyl)methyl

Zu Beginn der achtziger Jahre wurden Synthesen für das erste, unter Normalbedingungen stabile Disilen⁽¹⁴⁾ und Si-laethen⁽¹⁵⁾ veröffentlicht:



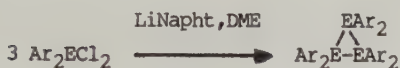
Mes: Mesityl, Ad: Adamantyl

Einen großen Aufschwung haben in den letzten Jahren Synthesen von homonuklearen Dreiringsystemen mit Elementen der IV. Hauptgruppe erfahren. Ein rein aliphatisch substituierter Siliciumdreiring mit ungewöhnlich langen Si-Si-Bindungsabständen wurde 1983 von M.Weidenbruch und A.Schäfer gefunden⁽¹⁶⁾:



Aromatisch substituierte, homonukleare Dreiringsysteme von Elementen der IV. Hauptgruppe wurden vor allem von Masamune et al untersucht. Die aromatischen Ringe sind in den ortho-

Positionen stets substituiert. Die Synthese erfolgt dabei nach:



In der folgenden Zusammenstellung sind für die von Masamune et al gefundenen Dreiringe die Elemente E (IV. Hauptgruppe) und die ortho-Substituenten der aromatischen Ringe wiedergegeben:

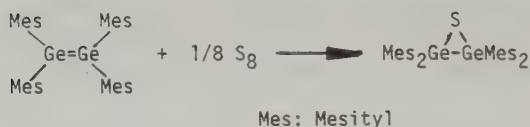
E	ortho-Substituent	Lit.
Si	methyl	17
Ge	methyl, ethyl	18a,b
Sn	ethyl	19
Sn	i _{prop}	20

Es ist bemerkenswert, daß noch keine Synthesen für Dreiringe dieses Typs beschrieben wurden, in denen die aromatischen Ringe in den ortho-Positionen mit tert-Butylgruppen substituiert sind. Geht man davon aus, daß zweiwertige Spezies als Reaktionszwischenstufen auftreten, dann könnte ein Grund dafür, jedenfalls bei E = Ge, die in dieser Arbeit gefundene intramolekulare Folgereaktion der zweiwertigen Verbindung sein.

Die genannten, aromatisch substituierten Dreiringe stehen bei Bestrahlung mit UV-Licht im Gleichgewicht mit DimetalLEN, wie mit Hilfe von UV- und NMR-Spektren gezeigt werden konnte.

Der oben erwähnte, aliphatisch substituierte Siliciumdreiring bildet bei Bestrahlung Silylen und Disilen, wie mit einer Reihe von Abfangreaktionen gezeigt werden konnte.

Kürzlich wurde von Ando et al über die Bildung eines heteronuklearen Dreiringes mit zwei Germaniumatomen und einem Schwefelatom berichtet⁽²¹⁾:



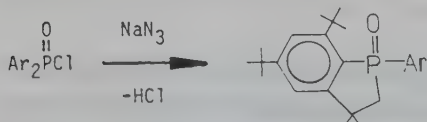
Praktisch gleichzeitig mit der Veröffentlichung des ersten, unter Normalbedingungen stabilen Disilens wurde von Yoshifuji et al das erste, stabile Diphosphen mit dem Substituenten 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl (hier und im Folgenden mit Ar abgekürzt) beschrieben⁽²²⁾; die Synthese erfolgt gemäß:



Zuvor wurde von den Autoren eine Verbindung gefunden, in der zwei dieser äußerst sperrigen Arylringe an ein Phosphoratom gebunden sind^(23a,b):



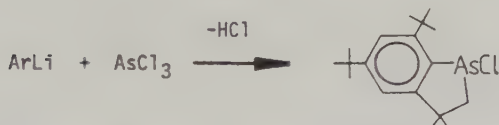
Eine Verbindung, bei der eine der ortho-tert-Butylgruppen des aromatischen Ringes in einer Cyclisierungsreaktion angegriffen wird, wurde zuerst von Mazerolles et al beschrieben⁽²⁴⁾:



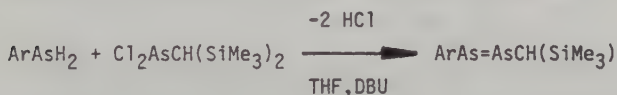
Die Tendenz des Substituenten 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl zur

Bildung solcher Produkte wird auch in dieser Arbeit beobachtet. Der Vergleich der spektroskopischen Daten der erwähnten Verbindung mit Substanzen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert wurden, ist daher interessant.

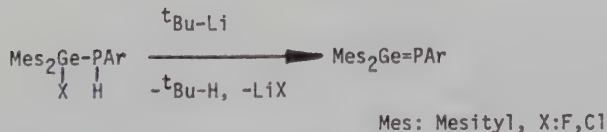
Eine ähnliche Cyclometallierungsreaktion wie die oben beschriebene haben A.H.Cowley et al bei der versuchten Synthese von ArAsCl_2 beobachtet⁽²⁵⁾:



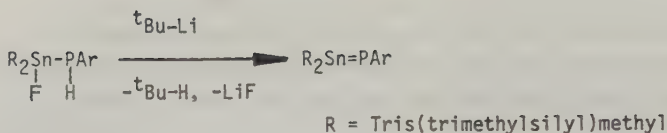
Stattdessen läßt sich aber die Difluorverbindung ArAsF_2 synthetisieren, die nach Reduktion mit LiAlH_4 und anschließender Umsetzung mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHAsCl}_2$ die erste Molekülverbindung mit Arsen-Arsen-Doppelbindung liefert⁽²⁵⁾:



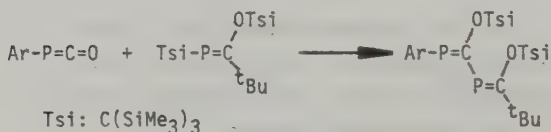
Escudie und Satge konnten Verbindungen mit Ge-P⁽²⁶⁾- und Sn-P-Doppelbindung⁽²⁷⁾ darstellen; auch in diesen Verbindungen ist Phosphor mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl substituiert:



Nach dem gleichen Syntheseprinzip erhält man:



Von Appel et al wurden einige Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung synthetisiert, in denen der Phosphor ebenfalls den Substituenten 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl trägt. Exemplarisch sei hier folgende Verbindung genannt, deren Konformation im festen Zustand mit einer Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde⁽²⁸⁾:



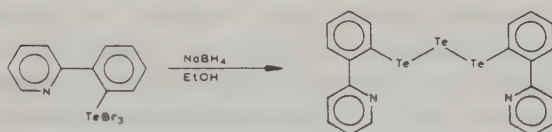
Dichalkogenide mit dem extrem sperrigen Substituenten 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl- wurden bereits vor einigen Jahren von W.Rundel beschrieben⁽²⁹⁾. Kurze Zeit später haben H.Kessler und W.Rundel Untersuchungen über die Rotationsbarrieren in den Molekülen ArS-SAr und ArSe-SeAr mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie durchgeführt⁽³⁰⁾. Über diese Arbeiten wird später genauer berichtet (s.3.3.1.).

Das erste molekulare, sogar an der Luft stabile Tritellurid, dessen Struktur im festen Zustand durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist, wurde von F.Sladky, A.Gieren et al im Jahre 1985 gefunden⁽³¹⁾:



Die Stabilisierung dieser Verbindung ist auf die Abschirmung der Telluratome durch die äußerst sperrigen Substituenten zurückzuführen.

Ein zweites, röntgenographisch charakterisiertes Tritellurid wurde kürzlich von Hamor, McWhinnie et al beschrieben⁽³²⁾. Hier wird die Stabilisierung durch die nichtbindende Wechselwirkung zwischen Tellur und Stickstoff erreicht:



In Dismutationsreaktionen zwischen Ditelluriden und Diphosphanen läßt sich das Gleichgewicht nur dann auf die Seite der angestrebten Produkte drängen, wenn entweder stark elektronenziehende⁽³³⁾ oder sterisch anspruchsvolle^(34,35,36) Substituenten an Phosphor gebunden sind:



Eine andere Möglichkeit zur Darstellung von Tellurophosphanen bietet die Umsetzung von Organyltellurolithiumverbindungen mit Halogenphosphanen, z.B.⁽³⁷⁾:



Diese Verbindungsklasse erhält man auch, wenn Telluro-Magnesiumverbindungen mit sperrigen Halogenphosphanen umgesetzt werden⁽³⁵⁾.

2. Aufgabenstellung

Ein wichtiges Teilgebiet der elementorganischen Chemie der letzten Jahre befaßt sich mit der Synthese und Aufklärung der Konformation niederwertiger Verbindungen von schweren Hauptgruppenelementen. Die kinetische Stabilisierung solcher Spezies gelingt dann, wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten eine Oligomerisierung - unter Ausbildung von Element-Element-Einfachbindungen - verhindern. Vor allem die Arbeiten von Yoshifuji und Cowley haben gezeigt, daß mit dem extrem sperrigen Rest 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl- Elemente der V. Hauptgruppe unter Normalbedingungen stabile Verbindungen mit $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen ausbilden können.

Sterisch anspruchsvolle Gruppen sind gleichfalls in der Lage, zweiwertige Element(IVa)-Verbindungen zu stabilisieren, die in α -Position ein Heteroatom enthalten, z. B. $\text{Sn}(\text{OAr})_2^{(38)}$ oder $(\text{Sn}(\text{P}^t\text{Bu}_2)_2)_2^{(39)}$. Bislang sind aber lediglich solche Spezies beschrieben worden, in denen die α -Position mit einem Element der 1. oder 2. Achterperiode besetzt ist. Gleichfalls ist in der chemischen Literatur bisher nicht über eine direkte Bindung der 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Gruppe an Germanium berichtet worden.

Neben der kinetischen Stabilisierung ungewöhnlicher Koordinationszahlen von Hauptgruppenelementen vermögen Substituenten mit großer Raumerfüllung die intramolekulare Beweglichkeit etwa von Dichalkogeniden erheblich einzuschränken, wie bereits vor mehreren Jahren in einer Arbeit von H. Kessler und W. Rundel⁽³⁰⁾ gezeigt werden konnte.

Ziel dieser Arbeit war es, Einflüsse extrem sperriger Substituenten an schweren Hauptgruppenelementen (IV. und VI. Gruppe) mit besetzter $3d^{10}$ - bzw. $4d^{10}$ - Unterschale auf Struktur und Reaktivität zu untersuchen. Insbesondere sollten intermolekulare Assoziationen bzw. intramolekulare Be-

weglichkeiten studiert werden.

Präparative Ziele waren zum einen, neue elementorganische Tellur- und Selenreagenzien



zu synthetisieren und deren chemische Reaktivität zu untersuchen.

Zum anderen sollten Synthesewege in Richtung auf neue Germylene und Stannylene mit Arylseleno- und Arylsubstituenten wie z.B. Ge(EAr)_2 , GeAr_2 erprobt werden.

Die neuen Verbindungen sollten, wenn notwendig mit modernen Trennmethoden, rein isoliert und mit modernen spektroskopischen Methoden charakterisiert werden.

3. Diskussion der Ergebnisse

Der spektakuläre Erfolg, den Yoshifuji et al durch die Synthese des ersten, unter Normalbedingungen stabilen Diphosphens errangen, hat eine Vielzahl von Arbeitsgruppen angeregt, den äußerst sperrigen Substituenten 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl auch zur Stabilisierung ungewöhnlicher Bindungssituationen anderer Elemente anzuwenden. Eine kleine Auswahl kann man dem 1. Kapitel entnehmen. Der Arylrest wird dabei stets in einer Salzeleminierungsreaktion auf die Elemente übertragen.

1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol wurde meines Wissens nach zuerst von Betts und Barclay durch Bromierung des aromatischen Kohlenwasserstoffs mit elementarem Brom in Gegenwart von Silbernitrat erhalten⁽⁴⁰⁾. Die Autoren synthetisierten die Verbindung auch in einer Sandmeyer-Reaktion aus 2,4,6-Tri-tert-butylphenylanilin. In derselben Arbeit wird auch über die Lithiierung dieser Verbindung mit n-Butyllithium berichtet.

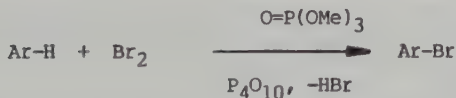
Im Rahmen dieser Arbeit wurde 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol aber ausschließlich nach einer Methode von Pearson et al⁽⁴¹⁾ dargestellt, bei der die entscheidende Verbesserung zur Synthese in der Wahl des Lösungsmittels Trimethylphosphat liegt: wird die Reaktion von 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol mit elementarem Brom in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt, so wird der aromatische Ring dealkyliert und als Produkt 3,5-Di-tert-butylbenzol isoliert. In Essigsäure, ohne Zugabe von Silbernitrat, erfolgt gar keine Reaktion. In Trimethylphosphat wird der während der Reaktion gebildete Bromwasserstoff in Methylbromid überführt:



Im Gegensatz zu den Angaben der Autoren konnte eine befriedigende Ausbeute jedoch nur mit etwa der doppelten Menge an elementarem Brom und einer im Vergleich zu den Angaben der Autoren etwas erhöhten Reaktionstemperatur erhalten werden.

3.1. Darstellung von 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol

1,3,5-Tri-tert-butylbenzol wird in Trimethylphosphat aufgenommen, auf 90⁰ C erwärmt und innerhalb von 1/2 Stunde mit der doppelten Menge an elementarem Brom versetzt. Bei einem Ansatz von 50 g (15,3 mmol) des Aromaten werden 4 - 6 g Phosphorpentoxid zum Entfernen von Methanol, mit dem das Phosphat stets verunreinigt ist, zugegeben:



Nach 24 Stunden läßt man das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abkühlen, filtriert den weißen Niederschlag ab, extrahiert die Trimethylphosphatphase mit Petrolether vom Siedebereich 40 - 60 (PE 40/60), entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und kristallisiert den schwach gelben Rückstand zusammen mit dem zuvor filtrierten weißen Niederschlag zweimal aus Ethanol um; da im Trimethylphosphat nur noch relativ wenig 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol enthalten ist, kann ohne große Ausbeuteverluste auch allein der

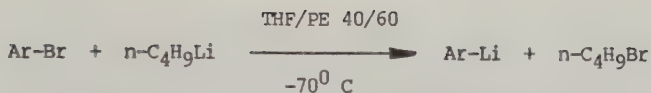
Niederschlag aufgearbeitet werden.

Bei mehreren Ansätzen variieren die Ausbeuten zwischen 57 und 75 %. Das Produkt schmilzt bei 173⁰ C und ist nach gas-chromatographischen Daten zu 99 % rein. Im ¹H-NMR-Spektrum werden Signale bei 1,35 ppm (s,9H), 1,56 ppm (s,18H) und 7,35 ppm (s,2H) registriert (Lösungsmittel, innerer Standard: Benzol-d₆).

3.2. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium

Die Angaben zur Darstellung der Titelverbindung in der Literatur sind unterschiedlich. In einer Variante wird die Umsetzung von 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol mit n-Butyllithium in Hexan bei Zimmertemperatur durchgeführt⁽⁴⁰⁾, in einer anderen Variante in siedendem Diethylether⁽⁴²⁾. In dieser Arbeit erfolgte die Darstellung der Titelverbindung nach einer von M. Weidenbruch und K. Kramer in (43) beschriebenen Methode.

Dazu wird 2,4,6-Tri-tert-butylbrombenzol in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran(THF)/PE 40/60 (1:4) gelöst und auf -70⁰C gekühlt. Nach Zutropfen einer 1,5 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan läßt man 2 1/2 bis 3 Stunden bei der angegebenen Temperatur rühren, hebert die überstehende Lösung mit einem U-Rohr vom ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht den Niederschlag zweimal mit PE 40/60:



Der Fortgang der Reaktion kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden: läßt sich das Brombenzol nicht mehr nachweisen, kann das Produkt aufgearbeitet und für weitere Reaktionen eingesetzt werden.

Die Reaktion verläuft wesentlich schneller, wenn man anstatt bei -70^0 C bei -10^0 C arbeitet. Man kommt dann auch mit weniger THF aus (THF/PE 40/60 = 1:6). Die Umsetzung ist dann nach ca. einer Stunde beendet und es kann wie oben beschrieben aufgearbeitet werden.

3.3 Darstellung und Charakterisierung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid⁽⁴⁴⁾

Diorganylditelluride (R_2Te_2) sind orange bis rote Festkörper. Lediglich die Methyl- und Trifluormethyl-derivate sind unter Normalbedingungen flüssig. Im Gegensatz zu den aliphatischen Verbindungen sind die aromatischen Derivate recht beständig und leicht handhabbar. Die symmetrischen Verbindungen sind zugänglich durch die Reaktion von Dinatriumditellurid und Arylhalogeniden in Ammoniak und durch Reduktion von Organyltellurotrihalogeniden mit Kaliumdisulfit, Natriumsulfit oder Zink. Einen weiteren Zugang bietet die Umsetzung von elementarem Tellur mit

a) Grignard-Reagenzien oder

b) Aryllithiumverbindungen

und anschließender Oxidation mit molekularem Sauerstoff.

Nach der erstgenannten Methode läßt sich z.B. Di(p-Tolyl)-ditellurid in 50 %-iger Ausbeute gewinnen⁽⁴⁵⁾, nach der zweiten Methode Di(1-naphtyl)ditellurid in 66 %-iger Ausbeute⁽⁴⁶⁾.

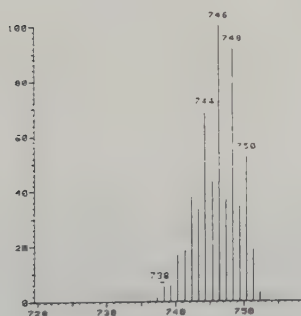
In eigenen Experimenten wurde zur Darstellung der Titelverbindung zunächst die Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-magnesiumbromid mit elementarem Tellur und anschließender Oxidation mit Sauerstoff versucht.

Dazu wird das Brombenzol in THF gelöst und mit der stöchiometrischen Menge an Magnesium (mit Iod aktiviert) erwärmt (eine spontane Reaktion erfolgt nicht). Nach Zugabe von Tellurpulver wird 12 Stunden bei 50⁰ C gerührt, ohne das erhebliche Mengen Tellur in Lösung gehen; nach Oxidation mit Sauerstoff erhält man eine schwachrot gefärbte Lösung. Wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, so bleibt ein schwach rot gefärbter, gelartiger Rückstand, aus dem nach Kristallisation aus Pentan lediglich 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol mit Hilfe von ¹H-NMR- und Massenspektren nachgewiesen werden kann.

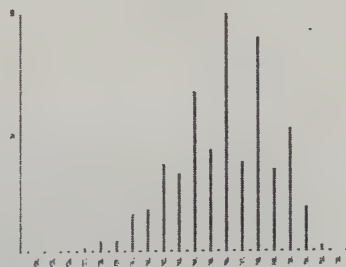
Einen Zugang zu der Titelverbindung liefert aber die Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium mit elementarem Tellur und anschließender Oxidation mit Sauerstoff. Gibt man bei -70⁰ C Tellurpulver zu einer Lösung der lithiumorganischen Verbindung in Toluol / THF (5:1), so färbt sich die Lösung unter allmählicher Auflösung des Tellurs hellgrün (es bleibt stets etwas unumgesetztes Tellur zurück). Beim Einleiten von Sauerstoff schlägt die Farbe rasch nach rot um. Abziehen des Lösungsmittel, anschließende Extraktion in einer Soxhlett-Apparatur und Kristallisation aus THF oder Pentan führt zu intensiv roten, stark lichtbre-

chenden Kristallen des Ditellurids in einer Ausbeute von 50%. Die Substanz ist mäßig löslich in organischen Lösungsmitteln und zersetzt sich beim langsamen Erhitzen bei 192⁰C.

Im Massenspektrum (Elektronenstoßionisation, EI, 150⁰ C) erscheint der Molpeak als Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen bei $m/e = 746$. Die beobachtete Isotopenverteilung stimmt exakt mit der berechneten überein:



$C_{36}H_{58}Te_2$ (beob.)



$C_{36}H_{58}Te_2$ (ber.)

Im folgenden ist das Fragmentierungsschema der Verbindung wiedergegeben. Das Mutterion fragmentiert unter gleichzeitiger Abspaltung eines aromatischen Ringes und einer t-Butyl-Gruppe. Daneben erscheint ein Signal bei $m/e = 374$; dessen Isotopenverteilung stimmt mit einem Teilchen der Zusammensetzung $Te-Ar - 1$ überein und wird vermutlich von einem cyclometallierten Ion hervorgerufen (s.a. 3.11.):

Meßzeit lediglich die primären Kohlenstoffatome gefunden werden. Eine Probe der Substanz wurde daher an einem 270 MHz-Gerät an der TU Berlin vermessen. In Deuteromethylenchlorid erscheinen die Signale der primären para-tert-butyl-Kohlenstoffatome bei 31,49 ppm, die primären ortho-Kohlenstoffatome bei 33,87 ppm, die quartären C-Atome bei 35,05 ppm (para) bzw. 39,92 ppm (ortho). Aufgrund des Schweratom-effekts von Tellur sind die ipso-Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe zu hohem Feld verschoben; das Signal erscheint bei 107,73 ppm. Wegen der unterschiedlichen Intensität werden die Signale bei 150,53 ppm und 157,82 ppm den para-respektive ortho-Kohlenstoffatome des Phenylringes zugeordnet. Das Signal der meta-C-Atome des Aromaten erscheint bei 122,05 ppm.

Die Signale der meta-Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes erscheinen hier wie in den anderen, mit dem 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Liganden substituierten Verbindungen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, stets im Bereich 122+/-3 ppm. Nicht nur aufgrund der chemischen Verschiebung werden die Signale dieser Kohlenstoffatome leicht zugeordnet; sie unterscheiden sich auch in ihrer Intensität von den anderen Ring-Kohlenstoffatomen: wegen des Nuclear-Overhauser-Effekts (NOE-Effekt) erscheinen die Signale dieser Kohlenstoffatome in den Spektren stets mit größerer (etwa dreifacher) Intensität als die der anderen Ringatome.

Das synthetisierte Ditellurid ist aus mehreren Gründen interessant:

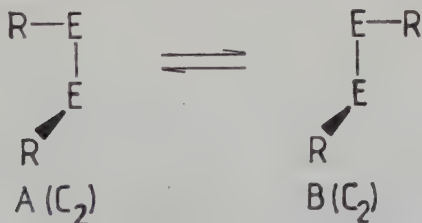
1. Dismutationsreaktionen von Ditelluriden mit homonuklearen Einfachbindungssystemen, insbesondere mit Diphosphanen führen zu Gleichgewichtsgemischen, wobei lediglich mit dem sperrigen Diphosphan Tetra-tert-butyldiphosphan und dem sterisch etwas weniger anspruchsvollen Tetraisopropyldiphosphan die Reaktion befriedigend auf die Seite der heteronuklearen Einfachbindungssysteme gedrängt wird. Es sollte untersucht werden, ob auch Dismutationsreaktionen mit den genannten Diphosphanen und dem äußerst sperrigen Ditellurid ArTe-TeAr möglich sind.
2. Unsymmetrisch substituierte Monotelluride lassen sich unter anderem aus den Tellur-Insertionsprodukten Li-Te-R mit Alkylhalogeniden gewinnen⁽⁴⁷⁾. Es sollte untersucht werden, ob diese Reaktion und Reaktionen mit anderen Elementhalogeniden auch mit Li-Te-Ar möglich sind. Über die Ergebnisse von 1. und 2. wird später berichtet.
3. Dichalkogenide existieren bevorzugt in zwei nichtebenen, enantiomeren Konformationen (s.u.). Angaben über die Energiebarrieren der Enantiomerenumwandlung existieren meines Wissens nach nur für Peroxide, Disulfide und Diselenide. Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)dite llurid sollte eine geeignete Verbindung zur Messung der Aktivierungsenergie für die Enantiomerenumwandlung mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie sein.
4. Der Diederwinkel CTeTe/C'TeTe der bislang röntgenographisch untersuchten, aromatisch substituierten Ditelluride liegt im Bereich zwischen 72° und 88° ⁽⁴⁸⁾. Die

Phenylringe sind in diesen Verbindungen nicht coplanar. In einer der Verbindungen, $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}_2$, wurden intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Telluratomen gefunden. Es schien daher interessant zu sein, die genannten Effekte in ArTe-TeAr röntgenographisch zu untersuchen.

Über die Ergebnisse von 3. und 4. wird im Folgenden berichtet, die von 1. und 2. werden später mitgeteilt.

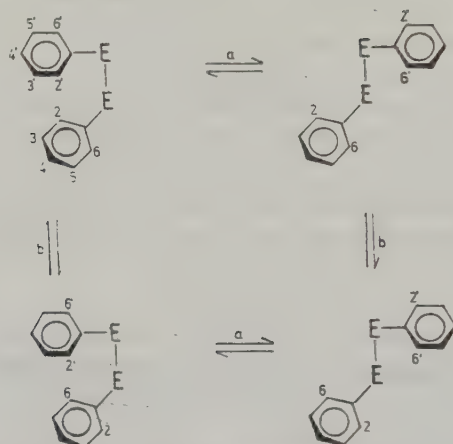
3.3.1. ^1H -DNMR von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid

Peroxide und ihre schweren Homologen R-E-E-R ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) existieren bevorzugt in nichtebenen, enantiomeren Konformationen. Der Diederwinkel liegt zwischen 80° und 100° ⁽⁴⁹⁾:



Aromatisch substituierte Dichalkogenide können in folgenden 4 Konformationen vorliegen, wenn man einen Diederwinkel von etwa 90° an der Dichalkogenidbrücke annimmt⁽³⁰⁾. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie können diese Konformere unterschieden werden, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit auf der NMR-

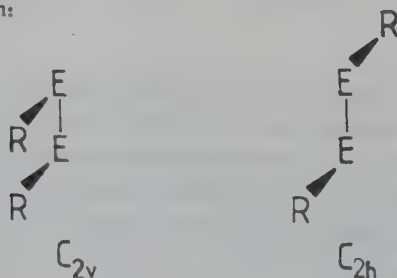
Zeitskala hinreichend klein ist:



Befinden sich in den Positionen 2 und 6 (bzw. 3 und 5) Gruppen wie Methyl, tert-Butyl oder H, so wird magnetische Nichtäquivalenz für den Fall beobachtet, daß sowohl die Rotation um die E-E-Bindung als auch die Rotation um die E-Aryl-Bindung eingefroren ist.

Mögliche Wege zur Enantiomerenumwandlung A $\rightarrow$ B sind:

a) Rotation um die E-E-Bindung, wobei die energiereicheren syn- (C_{2v}) oder anti- (C_{2h}) -Konformationen überwunden werden müssen:



b) intermolekulare Dismutationsreaktionen des Typs



c) Inversion am Chalkogenatom E; die Inversion führt über eine lineare Substituentenanordnung am invertierenden Chalkogenatom.

Als Weg der Enantiomerenumwandlung mit der geringsten Aktivierungsenergie wird bei Disulfiden und Diseleniden im allgemeinen die Rotation um die S-S- bzw. Se-Se- Bindung angesehen. Aus Rechnungen folgt, daß der Übergangszustand mit anti-Konformation (C_{2h}) energieärmer ist als die syn-Konformation mit ekliptischer Substituenten- und Elektronenpaaranordnung.

Die DNMR-spektroskopischen Bestimmungen von Aktivierungsparametern ergaben für einige Diselenide um etwa 20% niedrigere Rotationsbarrieren als für die entsprechenden Disulfide^(30,50). Dieser Effekt kann mit der größeren Se-Se-Bindungslänge erklärt werden: sterische Effekte der Substituenten R sollten sich weniger bemerkbar machen, aber auch die Wechselwirkungen zwischen Orbitalen benachbarter Atome sollten im Übergangszustand geringer sein.

Kessler und Rundel⁽³⁰⁾ bestimmten für die Rotationsbarrieren in Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid bzw. -disulfid Aktivierungsenergien von 52,7 bzw. 68,2 kJ/Mol; das sind die bisher größten gemessenen Werte für Aktivierungsenergien von Disulfiden und Diseleniden.

Im 1H -NMR-Spektrum von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid, aufgenommen auf einem 270 MHz-Gerät in d_6 -Aceton und

d_8 -Toluol (1:1) erscheinen die aromatischen Protonen bei 7,41 ppm (s,4H), die Protonen der ortho-tert-Butylgruppe bei 1,48 ppm (s,36H) und die der para-tert-Butylgruppe bei 1,26 ppm (s,18H). Die aliphatischen Protonen erreichen bei -57°C den Koaleszenzpunkt, die meta-ständigen Protonen der aromatischen Ringe bei -63°C . Bei tiefen Temperaturen (-80°C) werden für die aliphatischen Protonen der ortho-tert-Butylgruppe zwei Signale beobachtet; das Signal bei höherem Feld wird teilweise durch das Signal der para-tert-Butylgruppe verdeckt, so daß die Bestimmung der chemischen Verschiebung nur angenähert möglich ist. Die Signale werden bei 1,71 ppm und etwa 1,25 ppm beobachtet. Daraus errechnet man die Differenz der chemischen Verschiebung zu $\Delta\nu = 124,3\text{ Hz}$. Die Signale der aromatischen Protonen sind bei -80°C lediglich in zwei Linien ($^4\text{J(A,B)}$ wird nicht beobachtet) bei 7,535 ppm bzw. 7,29 ppm aufgespalten. Die Differenz der chemischen Verschiebung beträgt $\Delta\nu = 66\text{ Hz}$.

Mit der Näherungsgleichung

$$k = \frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}}$$

und

$$G^{\ddagger} = 19,13 * T_{\text{koal}} * \left[10,31 - \log \left(\frac{k}{T_{\text{koal}}} \right) \right]$$

errechnet man mit den $\Delta\nu$ -Werten der chemischen Verschiebung für die aliphatischen Protonen eine Aktivierungsenergie von

42,2 kJ/Mol, mit den entsprechenden Werten der aromatischen Protonen 42,1 kJ/Mol, was recht gut übereinstimmt.

Mit Hilfe der 1. Näherungsgleichung wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{koal} am Koaleszenzpunkt für den Austausch zwischen zwei Positionen gleicher Besetzung bestimmt. Sie erlaubt mit der Eyringgleichung eine Abschätzung der Energiebarriere für die Rotationsbehinderung.

Zu einer exakteren Auswertung gelangt man, wenn man die bei bestimmten Temperaturen aufgenommenen experimentellen Spektren mit einer Reihe von theoretischen Spektren vergleicht, die für verschiedene τ -Werte, das heißt mit

$$\tau = \frac{1}{k}$$

für verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten k berechnet wurden.

Die theoretischen Spektren für das Ditellurid wurden mit Hilfe eines FORTRAN-Programms⁽⁵¹⁾, das auf einem HP 1000 programmiert wurde, angefertigt.

Für die aromatischen Protonen wird bei $\tau = 0,0035$ s Koaleszens gefunden, d.h.

$$k = \frac{1}{0,0035} = 285,7 \text{ s}^{-1}$$

Mit Hilfe der Eyringgleichung errechnet man daraus einen

Wert für die freie Aktivierungsenthalpie von $G^\ddagger = 40,9$ kJ/Mol.

Mit der Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\nu = 124,3$ Hz der aliphatischen Protonen erhält man im theoretischen Spektrum Koaleszens bei $\tau = 0.0018$ s.

Mit

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{0,0018} = 555,55 \text{ s}^{-1}$$

und der Koaleszenstemperatur $T_{\text{koal}} = 216$ K errechnet man aus der Eyringgleichung eine Aktivierungsenthalpie von 40,9kJ/Mol, was exakt mit dem Wert für die aromatischen Protonen übereinstimmt.

Im folgenden sind die gemessenen Aktivierungsenthalpien für die Rotationsbarriere der Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)di-chalkogenide (ArE-EAr) aufgeführt:

E	R	(Hz)	T_{koal}	$G^\ddagger$ (kJ/Mol)
S^*	o-CH ₃	39,0	327	68,2
	m-C _{Ar} -H	14,8	313	67,8
Se^*	o-CH ₃	36,2	254	52,7
	m-C _{Ar} -H	12,3	242	52,3
Te^{**}	o-CH ₃	124,3	216	40,9
	m-C _{Ar} -H	66	210	40,9

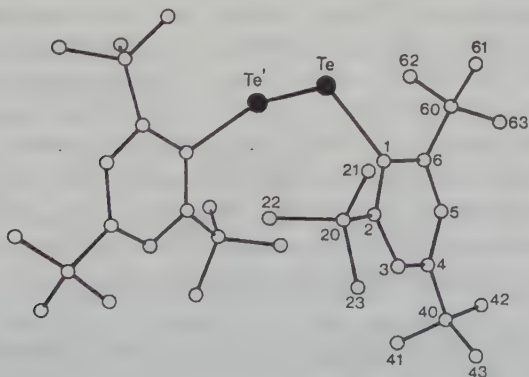
*: Lit(30), 60 MHz; **: diese Arbeit, 270 MHz Spektrometerfrequenz

Der gemessene Wert der Aktivierungsenthalpie für das Disulfid ist um etwa 20% größer als die Rotationsbarriere des Diselenids (vergl. Lit.(12)) und die Aktivierungsenthalpie des Diselenids wiederum um ca. 20% größer als die des Ditellurids.

Mit zunehmendem Bindungsabstand der Chalkogenide ($d(\text{S-S})$: 208 pm, $d(\text{Se-Se})$: 234 pm, $d(\text{Te-Te})$: 272 pm)⁽⁵²⁾, ($d(\text{Te-Te})$: 271,3 pm aus Röntgenstrukturanalysen, s.u.) werden die elektronischen und sterischen Wechselwirkungen geringer.

3.3.2. Röntgenstrukturanalyse von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)dite'llurid

In der folgenden Abbildung ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)dite'llurid wiedergegeben:



Die nachfolgende Tabelle enthält einige Daten der Elementarzellen von bisher röntgenographisch untersuchten Ditelluriden:

Verbd.	Symm.	Raumgr.	a	b	c	V	Z
p-Anisyl ₂ Te ₂ *	Monok.	C2/c	29.58	6.1	33.9	6102	16
p-Tolyl ₂ Te ₂ *	Ortho- rhomb.	Pbc2 ₁	8.39	26.33	6.44	1408	4
Ph ₂ Te ₂ *	Ortho- rhomb.	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	27.03	8.70	5.22	123	4
Ar ₂ Te ₂	Monok.	C2/c	9.81	18.25	20.55	3642	4

Gitterkonstanten in Å, *: Lit. (48)

Das Ditellurid ArTe-TeAr besitzt die Symmetrie C2/c. Der Bindungsabstand d(Te-Te) = 271,3 pm entspricht, wie bei den anderen bisher vermessenen Ditelluriden einer normalen Einfachbindung, also der Summe der Kovalenzradien (272 pm). Gleiches gilt für die Bindungen zu den Kohlenstoffatomen der Substituenten: der beobachtete Abstand d(Te-Cl) beträgt 216,5 pm; Summe der Kovalenzradien: 213 pm. Die Bindungswinkel an den Te-Atomen betragen 100,6⁰, der Torsionswinkel an der Te-Te-Bindung 92,1⁰. Der Diederwinkel der anderen, oben angeführten Ditelluride liegt zwischen 81 und 88⁰. Der etwas größere Wert für ArTe-TeAr ist eventuell auf die Wechselwirkung zweier tert-Butylgruppen zurückzuführen (s.Abb.), die im Kristall ekliptisch angeordnet sind.

In den Phenylringen sind die mittleren Bindungsabstände bzw. Bindungswinkel 140,1 pm bzw. 119,7⁰. Die Streuung der Werte

liegt im Bereich von ± 2 pm bzw. $\pm 3^0$.

Die Ebenen der beiden Phenylringe im Molekül liegen praktisch parallel zueinander (6.6^0). Kürzeste intramolekulare Abstände (mit Ausnahme derjenigen innerhalb der tert.-Butylgruppen) treten zwischen der Methylgruppe C22 und dem Ringatom C2' auf (376.3 pm). Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen Te-Atomen ist mit 742 pm sehr groß; es besteht also keine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Te-Atomen.

3.4 Darstellung und Charakterisierung von (n-Butyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)tellurid⁽⁴⁴⁾

Die Reaktion von Organyltelluroalkalimetallen mit aliphatischen Halogeniden ist eine der möglichen Methoden zur Darstellung von unsymmetrisch substituierten Telluriden. Um zu prüfen, ob auch das als Zwischenprodukt bei der Synthese von ArTe-TeAr auftretende 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurolithium diese Reaktion eingeht, wurde diese Komponente mit n-Butylbromid umgesetzt:



Die Synthese erfolgt als Eintopfreaktion: Bei -70^0 C wird zu einer Lösung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium elementares Tellurpulver gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf -10^0 C wird n-Butylbromid zugetropft und anschließend das Reak-

tionsgemisch auf 50⁰ C gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand am Kugelrohr destilliert und die Titelverbindung als schwach gelbes Öl aufgefangen.

Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint das Signal der aromatischen Protonen bei 7.4 ppm, die Protonen der para-tert-Butylgruppe absorbieren bei 1.52 ppm und die der ortho-tert-Butylgruppe bei 1.4 ppm. Die Singulets im Aliphatenbereich überlagern das Multiplettsignal der n-Butylgruppe. Die Integrale über den aromatischen und den aliphatischen Protonen verhalten sich wie 2:36.

Im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei -258 ppm (gegen p-Tolyl-ditellurid).

Das Massenspektrum (EI, 70 eV) zeigt den Molpeak als Signal der größten Massenzahl bei m/e=432 (5%) mit der korrekten Isotopenverteilung. Weitere tellurhaltige Fragmente werden nicht beobachtet.

Die Substanz ist zusätzlich durch die korrekte Elementaranalyse zweifelsfrei nachgewiesen.

3.5. Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid

Eine Darstellung der Verbindung wurde bereits im Jahre 1968 von W. Rundel erwähnt⁽²⁹⁾. Die Synthese wurde über die Grignard-Verbindung ArMgBr und elementarem Selen, Reduktion mit LiAlH₄ und Oxidation in alkalischer Kaliumhexacyanofer-

rat(III)-Lösung durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die Titelverbindung analog der in 3.3. für das Ditellurid beschriebenen Synthese zu erhalten. Dafür wird 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium bei -70°C in Toluol mit elementarem Selen umgesetzt und nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstandes in einer Soxhlett-Apparatur wird die Titelverbindung aus Pentan rein erhalten.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Signal der aromatischen Protonen bei 7.4 ppm, die Protonen der ortho-tert-Butylgruppe treten bei 1.45 ppm in Resonanz und die der para-tert-Butylgruppe bei 1.35 ppm. In den Spektren, die auf einem 80 MHz-Gerät aufgenommen wurden, erkennt man bereits bei Zimmertemperatur die Verbreiterung der Signale der ortho-tert-Butylprotonen.

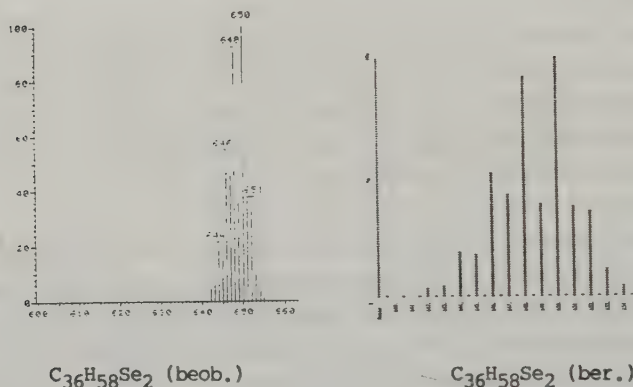
Im ^{77}Se -NMR-Spektrum absorbieren die Selenatome bei 472 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden folgende Signale beobachtet: 31.34 ppm und 33.4 ppm (primäre C-Atome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppe); 35.0 ppm und 39.2 ppm (quartäre C-Atome der para- bzw. ortho-tert-Butylgruppe); 122.6 ppm, 147.7 ppm und 150.5 ppm (meta-, para- und ortho-Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes). Ein Signal für die ipso-C-Atome wird nicht beobachtet.

Im UV-Spektrum erscheint eine schwache Absorption bei 385 nm ($\log \epsilon$ wurde nicht bestimmt).

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) tritt das Molekülion als Ion mit den höchsten Massenzahlen bei $m/e = 648$ auf. Die beob-

achtete Isotopenverteilung stimmt exakt mit der berechneten überein:



Ähnlich wie im Massenspektrum von $ArTe-TeAr$ wird auch hier ein Fragmentation bei $SeAr - 1$ ($m/e = 324$) gefunden, was auf ein cyclometalliertes Ion hindeutet. Weitere Fragmente sind im experimentellen Teil (4.2.5.) aufgeführt.

3.6. Darstellung von Chloro-diisopropylphosphan

Die Synthese von Chloro-diisopropylphosphan wurde nach Literaturangaben^(36,53) durchgeführt:

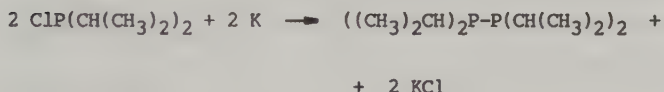


Durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Isopropylmagnesiumchlorid wird das Phosphan nach Destillation bei 10 mbar in

einer Ausbeute von 75% gewonnen. Die Verbindung wird mit Hilfe von ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren identifiziert.

3.7. Darstellung von Tetraisopropyldiphosphan

Die Titelverbindung wird, wie in (36) beschrieben, nach einer Wurtz-analogen Synthese gewonnen:



Man erhält die Verbindung nach Umsetzung in Toluol durch fraktionierende Destillation bei 10 mbar. Die Identifizierung erfolgt mit ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren.

3.8. Darstellung von Di-tert-butylchlorphosphan

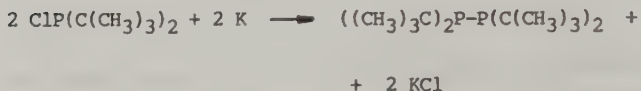
Die Synthese erfolgt analog zu dem in 3.6. beschriebenen Weg. Im Unterschied dazu wird aber Phosphortrichlorid in die Grignard-Lösung getropft:



Nach fraktionierender Destillation erhält man das Produkt als farbloses Öl, das anhand des ^1H -NMR-Spektrums identifiziert wird.

3.9. Darstellung von Tetra-tert-butyldiphosphan

Wie in 3.7. beschrieben, wird auch dieses Diphosphan in einer Wurtz-analogen Reaktion gewonnen:

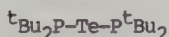


Die Identifizierung erfolgt nach fraktionierender Destillation des Reaktionsrückstandes mit Hilfe eines ^1H -NMR-Spektrums.

3.10. Umsetzung von Tetra-tert-butyldiphosphan mit Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid

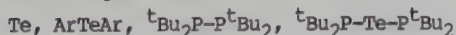
Sperrige Diphosphate wie Tetra-tert-butyldiphosphan und das etwas weniger sperrige Tetra-isopropyldiphosphan gehen bereitwillig Dismutationsreaktionen mit Di(para-tolyl)ditellurid ein^(35,36). Aufgrund dieser Beobachtung sollte geprüft werden, welchen Einfluß sperrige Substituenten an einem Ditellurid auf den Reaktionsverlauf nehmen. Dazu wurde Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Tetra-tert-butyldiphosphan zunächst drei Tage bei Zimmertemperatur in Toluol gerührt. Nach dieser Zeit zeigten die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren im wesentlichen die Signale der Ausgangsverbindungen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird zusätzlich ein wenig intensives Signal bei 88.5 ppm gefunden, das aber zunächst nicht zugeordnet werden konnte. Die Reaktionstemperatur wird daher auf

60⁰ C erhöht und die Lösung einen Tag bei dieser Temperatur gerührt. Dabei fällt allmählich elementares Tellur aus; die Farbe der Lösung ändert sich von tiefrot nach goldgelb. Nach Abdekantieren von ausgefallenem Tellur und Abziehen des Lösungsmittels beobachtet man im ³¹P-NMR-Spektrum des Rückstandes neben dem Signal des Diphosphans bei 39.4 ppm und einem intensitätsschwachen Signal bei 19.4 ppm, das vermutlich von einem Zersetzungsprodukt des Diphosphans (^tBu₂PH) hervorgerufen wird, ein intensives Signal bei 85.8 ppm, das aufgrund der chemischen Verschiebung und der beobachteten ¹J(³¹P, ¹²⁵Te)-Kopplungskonstanten von 451 Hz⁽⁵⁴⁾ dem Insertionsprodukt von Tellur in das Diphosphan:



zugeordnet wird (unter den genannten Reaktionsbedingungen erfolgt der Einschub des Tellurs in die P-P- Bindung nicht vollständig; das Produkt läßt sich jedoch nach Kristallisation aus Pentan als blaßgelbe Nadeln rein isolieren).

Massenspektrometrisch kann die Ausgangsverbindung Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid aus dem Reaktionsrückstand nicht mehr nachgewiesen werden. Stattdessen beobachtet man ein intensives Signal bei m/e = 620, das vom Monotellurid ArTeAr hervorgerufen wird. Die Reaktion des Ditellurids ArTe-TeAr mit Tetra-tert-butyldiphosphan bei 60⁰ C ergibt also folgende Produkte:



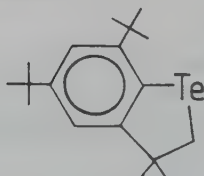
Es läßt sich massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch kein Hinweisauf die Bildung des gewünschten Dismutationsproduktes



finden, das aber auf anderem Wege (s.3.15.) zugänglich ist.

Um zu prüfen, ob die geringe thermische Belastbarkeit des Ditellurids für den beobachteten Reaktionsverlauf verantwortlich ist (am Schmelzpunkt bei 192°C färbt sich die Verbindung schwarz; im Massenspektrum dominiert bei Verdampfungstemperaturen oberhalb von 200°C das Molekülion des Monotellurids ArTeAr), oder ob die Gegenwart des Phosphans die Zersetzung beschleunigt, wurde das Ditellurid ohne weitere Reagenzien in Toluol auf 60°C erwärmt. Selbst nach zwei Wochen war keine Abscheidung von Tellur zu beobachten. Erst bei Temperaturen oberhalb von 100°C fällt allmählich Tellur aus und ; die rote Farbe der Lösung verschwindet nach einem Tag vollständig.

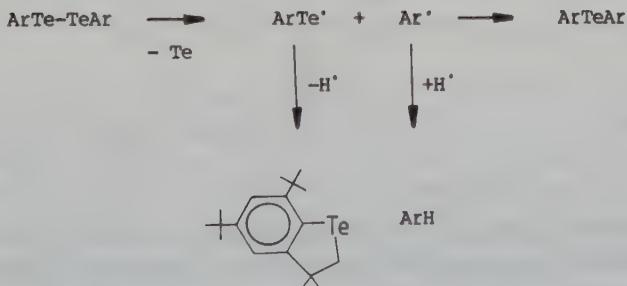
Dekantiert man vom ausgefallenen Tellur ab und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum, so beobachtet man im Massenspektrum (EI, 70 eV) des schwach gelb gefärbten Rückstandes selbst bei sehr vorsichtigem Aufheizen der Probe als Signal mit der höchsten Massenzahl das Monotellurid ArTeAr bei $m/e = 620$ (korrekte Isotopenverteilung). Bei niedrigen Verdampfungstemperaturen wird zunächst ein Signal bei $m/e = 324$ registriert, das dem cyclometallierten Ion



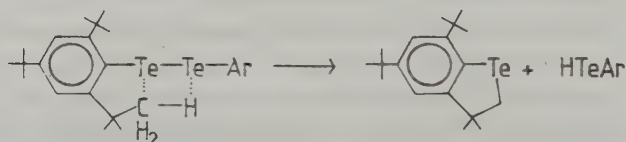
zugeordnet werden kann. Ob dieses Teilchen während des Verdampfungsvorganges aus dem Monotellurid ArTeAr gebildet wird, oder ob es das Molekülion einer Verbindung ist, die bei einem radikalischen Zerfall des Ditellurids gebildet werden könnte (einen Hinweis darauf liefert das Auftreten des Molekülions von 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol im Massenspektrum und der NMR-spektroskopische Nachweis dieser Verbindung), läßt sich noch nicht entscheiden. Erst bei höheren Verdampfungstemperaturen (etwa 180°C) wird im Massenspektrum das Molekülion von ArTeAr bei $m/e = 620$ registriert.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes wird im Bereich von 7.28 ppm und 7.58 ppm ein Multiplettsignal für aromatische Protonen registriert. Zwischen 0.8 ppm und 1.78 ppm wird ein Multiplett beobachtet, das sich nicht auflösen läßt. Aus dem Abstand der Signale vom Lösungsmittel Benzol- d_6 kann aber mit großer Wahrscheinlichkeit 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol im Gemisch nachgewiesen werden.

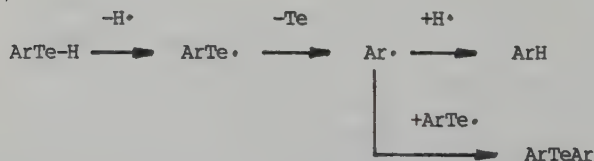
Ein möglicher Zerfallsweg des Ditellurids bei thermischer Belastung, wie er sich aus dem beobachteten Produktspektrum ergibt, ist dann wie folgt:



Das beobachtete Produktspektrum wird jedoch auch durch einen anderen Mechanismus erklärt, der zunächst intermolekular abläuft: bei Betrachtung eines Molekülmodells von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid sieht man leicht, das durch Rotation eines aromatischen Ringes um eine Tellur-Kohlenstoffbindung die Wasserstoffatome einer ortho-tert-Butylgruppe sehr leicht in Wechselwirkung mit dem benachbarten Telluratome treten können; in einem konzertierten Mechanismus wird dann eine Tellur-Kohlenstoff- und eine Tellur-Wasserstoffbindung gebildet:



Radikalischer Zerfall des Tellurols führt dann zur Bildung des Monotellurids ArTeAr , elementarem Tellur und 2,4,6-Tri-tert-butylbenzol:



Der hier geschilderte Zerfallsweg kann in Lösung als der wahrscheinlichere angesehen werden, da andere Ditelluride, z.B. Di(para-tolyl)ditellurid, thermisch wesentlich höher belastbar sind. Zwar findet man auch in den Massenspektren

dieser Verbindung bei höheren Verdampfungstemperaturen ein Signal für das Monotellurid; Umsetzungen bei ca. 100⁰ C in Lösung, z.B. mit Diphosphanen^(35,36), verlaufen aber ohne nennenswerte Zersetzung des Ditellurids zum Monotellurid. In Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid scheint die räumliche Nähe der ortho-tert-Butylgruppen zum benachbarten Telluratom (s.o.) den oben beschriebenen Zerfallsweg zu begünstigen.

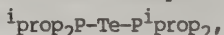
Eine weitere Aufarbeitung des Rückstandes, der durch thermische Zersetzung des Ditellurids erhalten wurde, ist nicht erfolgt.

Wie erwähnt, ist eine Zersetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid bei Temperaturen um 60⁰ in Toluol in Abwesenheit von Tetra-tert-butyldiphosphan nicht zu beobachten. Möglicherweise wird die Zersetzung in Gegenwart des Diphosphans durch einen nukleophilen Angriff des Phosphans auf die Te-Te-Bindung beschleunigt.

3.11. Reaktion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Tetraisopropyldiphosphan

Die Reaktion erfolgt wie in 3.10. beschrieben. Auch bei diesem Versuch ist nach einer Reaktionszeit von drei Tagen bei Zimmertemperatur keine Umsetzung der Reaktanden zu beobachten. Wird der Rückstand aus der roten Lösung nach Abziehen des Lösungsmittels mit Hilfe von ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren untersucht, so lassen sich lediglich die Ausgangsverbindungen nachweisen.

Wird die Reaktionstemperatur auf 80⁰ C erhöht und werden die Edukte 24 Stunden bei dieser Temperatur in Toluol gerührt, so scheidet sich auch hier allmählich elementares Tellur ab, und die Farbe der Lösung ändert sich von rot nach gelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht: im ³¹P-NMR-Spektrum erhält man Signale bei -12,5 ppm (das von Tetraisopropyldiphosphan hervorgerufen wird), 53,8 ppm und 67,5 ppm. Das Signal bei 53,8 ppm zeigt Tellursatteliten mit einer ¹J(³¹P, ¹²⁵Te)-Kopplungskonstanten von 420 Hz. Es wird hervorgerufen von dem Tellurinversionsprodukt



wie der Vergleich mit den Spektren einer authentischen Probe zeigt⁽⁵⁵⁾. Das Signal bei 67,5 ppm besitzt etwa 1/4 der Intensität des Signals von ⁱprop₂P-Te-Pⁱprop₂. Tellursatteliten können wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet werden.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) wird neben den Signalen für die Ausgangsverbindungen und denen für das Monotellurid ArTeAr eine Signalgruppe bei m/e = 492 gefunden, die das korrekte Isotopenmuster für das gesuchte Dismutationsprodukt ArTe-Pⁱprop₂ zeigt. Wie später durchgeführte Reaktionen zeigen, wird im ³¹P-NMR-Spektrum das Signal bei 67,5 ppm tatsächlich von dem gewünschten Dismutationsprodukt hervorgerufen. Auch der Molpeak im Massenspektrum zeigt, daß die Verbindung im Reaktionsgemisch der hier beschriebenen Umsetzung vorliegt. Neben den Ausgangsverbindungen werden also folgende Produkte gefunden:

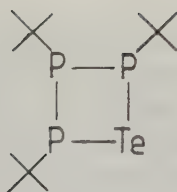


Im Gegensatz zu der vorher beschriebenen Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Tetra-tert-butyl-diphosphan ist hier unter anderem auch die gewünschte Dismutationsreaktion erfolgt. Es ist aber nicht gelungen, durch Kristallisation eines der genannten Produkte aus dem Reaktionsgemisch rein zu isolieren. Destillation am Kugelrohr führt zu einer vollständigen Zersetzung der Produkte; in der Vorlage lassen sich nur tellurfreie Produkte auffangen, wie ^{31}P -NMR- und Massenspektren zeigen, z.B. $\text{ArP}^i\text{prop}_2$ (M^+ : 362).

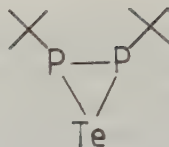
Die angegebenen Beispiele (Versuch 3.10. und 3.11.) zeigen, daß thermisch induzierte Dismutationsreaktionen des sehr sperrigen Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurids mit den sperrigen Diphosphanen Tetra-tert-butyl-diphosphan und Tetraisopropyl-diphosphan unter den angegebenen Reaktionsbedingungen gar nicht möglich sind oder zu Produktgemischen führen, die sich nicht trennen lassen. Interessant ist, daß in der versuchten Dismutationsreaktion mit dem sterisch weniger anspruchsvollem Diphosphan das gewünschte Produkt nachzuweisen ist.

3.12. Thermische und photochemische Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Tri-tert-butylcyclotriphosphan

Thermisch und photochemisch wurde versucht, Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit der gespannten Verbindung Tri-tert-butyl-cyclotriphosphan im Sinne einer Dismutation zur Reaktion zu bringen. Aber auch dabei konnten lediglich die Tellurinsetionsprodukte



und



^{31}P -NMR: AM_2 -System

A: $-4,13 \text{ ppm}$

M_2 : -60 ppm

^{31}P -NMR: Singulett bei $-70,9 \text{ ppm}$

nachgewiesen werden. Photochemisch werden allerdings auch sterisch weniger anspruchsvolle Ditelluride leicht unter Tellurabscheidung zersetzt⁽⁵⁶⁾.

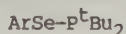
Auch die Reaktion mit elementarem Phosphor führte lediglich zur Zersetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man auch nach mehreren Wochen Reaktionszeit bei 40°C in Toluol nur das Signal von P_4 bei -521 ppm (s).

Die geringe thermische Belastbarkeit von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid ist also für das Ausbleiben von Dismutationsreaktionen verantwortlich. Ein Zugang zu den gewünschten Produkten sollte aber über die Lithiumverbindung LiTeAr möglich sein. Über die Ergebnisse der Untersuchungen mit dieser Verbindung wird später berichtet.

3.13. Versuchte Reaktion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Tetra-tert-butylidiphosphan

Um zu prüfen, ob Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid, das thermisch wesentlich stabiler ist als das entsprechende Ditellurid, in der Lage ist, mit Diphosphanen Dismutationsreaktionen einzugehen, wurde die Verbindung mit Tetra-tert-

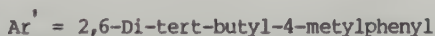
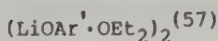
butyldiphosphan drei Tage in Toluol bei 80⁰ C gerührt. Nach dieser Zeit waren aber nur die Ausgangsverbindungen massenspektrometrisch und ¹H-NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Es waren weder Hinweise für das gesuchte Dismutationsprodukt



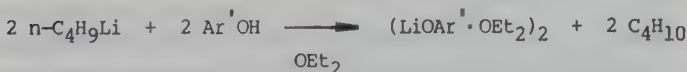
noch für Zersetzungsprodukte den Spektren zu entnehmen. Offensichtlich verhindert die sterische Abschirmung der Selenatome durch die ortho-tert-Butylgruppen der aromatischen Ringe einen Angriff des Diphosphans auf die Se-Se-Bindung.

3.14. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium

Im Jahre 1980 berichteten M.F. Lappert et al über die Synthese von

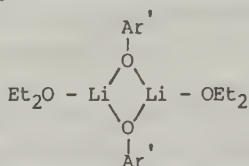


Die Verbindung ist von Interesse als Phenoxid-Überträger auf andere Elemente, besonders um den Einfluß des sperrigen Substituenten auf die Struktur und die Reaktivität neuer Verbindungen zu studieren. Man erhält die lithiumorganische Verbindung auf folgendem Weg:



Es gelang den Autoren, eine Röntgenstrukturanalyse der

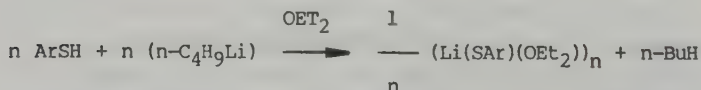
Substanz anzufertigen. Die Struktur lässt sich folgendermaßen wiedergeben:



Dies ist eine der wenigen, bis heute bekannten, im festen Zustand zweikernigen Lithiumverbindungen. Jedes Lithiumatom liegt mit den drei benachbarten Sauerstoffatomen nahezu in einer Ebene.

Durch scharfes Trocknen und anschließender Kristallisation aus THF gewinnt man den THF-Komplex $(\text{LiOAr}' \cdot \text{THF})_2$.

Drei Jahre später berichtete derselbe Autor über die Synthese der entsprechenden Schwefelverbindung⁽⁵⁸⁾:



Es wurde ebenfalls die Verbindung dargestellt, in der die aromatischen Ringe in den ortho-Positionen mit Isopropylgruppen substituiert sind.

Durch Umsetzung der genannten Lithium-Chalkogenidverbindungen mit MCl_2 ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) konnten die Autoren zweiwertige Metall-Phenoxide und -Thiolate gewinnen, von denen einige im festen Zustand monomer vorliegen.

Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid bzw. -ditellurid

sollten geeignete Vorstufen zur Darstellung der entsprechenden Lithium-Selen- bzw. Lithium-Tellurverbindungen sein: Diorganyldichalkogenide lassen sich hervorragend mit Lithiumtriethylborhydrid ("Superhydrid") an der Element-Element-Bindung spalten.

Tropft man zu einer Lösung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid in THF eine 1-molare Lösung von Lithiumtriethylborhydrid (in THF), so entfärbt sich die Lösung unter spontaner Wasserstoffentwicklung. Die Reaktion kann titrationsartig durchgeführt werden: am Endpunkt ist die zuvor orangene Lösung farblos:



Nach 24 Stunden fallen bei -18° aus THF farblose, durchscheinende Kristalle, die im Stickstoffstrom allmählich trübe werden. Das deutet auf eine Zersetzung der Verbindung unter Abgabe von Lösungsmittel hin. Die Kristalle sind ausserordentlich luftempfindlich: schon geringe Sauerstoffspuren führen zur Gelbfärbung, also zur Bildung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid.

Wegen dieser großen Empfindlichkeit konnten keine genauen elementaranalytischen Werte erhalten werden; zwei völlig identisch behandelte Proben ergaben erhebliche Abweichungen der Daten für den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Selengehalt (s. experm. Teil). Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Signal der aromatischen Protonen bei 7.5 ppm; die ortho-tert-Butylprotonen treten bei 2.05 ppm und die para-tert-Butylprotonen bei 1.35 ppm in Resonanz; dieses Signal wird von einem Multiplettsignal der THF-Protonen überlagert. Schätzt man

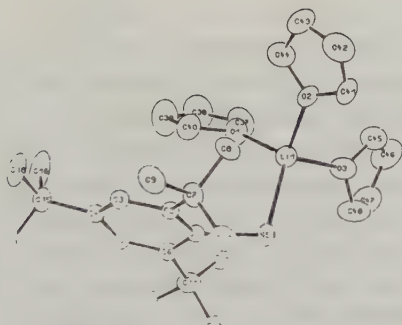
den THF-Gehalt der im Hochvakuum getrockneten Kristalle aus dem Integral des NMR-Spektrums ab, so entfallen auf ein Molekül LiSeAr ca. 2 Moleküle THF. Läßt man das NMR-Rohr ohne Verschlusskappe an der Luft stehen, so werden nach einem Tag nur noch Signale für Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und THF erhalten.

Das vorgestellte Reagenz 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium sollte geeignet sein, die Arylseleno-Gruppe auf andere Elemente in einer Salzeleminierungsreaktion zu übertragen. Dazu wurden eine Reihe von Versuchen mit unterschiedlichen Elementhalogeniden durchgeführt (s.u.).

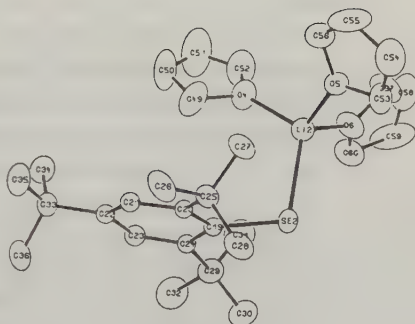
3.14.1. Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium

Die Titelverbindung kristallisiert aus THF als farblose, durchscheinende Prismen. Die Kristalle sind ausserordentlich oxidations- und hydrolyseempfindlich und lassen sich nur in einer sorgfältig gereinigten Schutzgasatmosphäre handhaben. Ein Einkristall der Verbindung wurde unter N₂-Atmosphäre in ein Markröhrchen überführt und auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Siemens vermessen.

2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium kristallisiert in der Raumgruppe P $\bar{1}$. In einer asymmetrischen Einheit liegen zwei sich etwas unterscheidende Moleküle, die in der folgenden Abbildung gezeigt sind:



Molekül I



Molekül II

Struktur von $\text{ArSeLi} \cdot 3 \text{ THF}$ im Kristall

Lithium besitzt die Koordinationszahl vier und ist von drei Molekülen THF und einer Arylseleno-Einheit umgeben. Damit unterscheidet sich die Struktur erheblich von $(\text{ArOLi} \cdot \text{OEt}_2)_2$, in der wegen des sperrigen Substituenten und des relativ kurzen Lithium-Sauerstoff-Abstandes das Alkalimetall die Koordinationszahl drei besitzt. Offensichtlich reicht der sterische Anspruch des Arylliganden aber nicht aus, um in der Titelverbindung dem Lithiumatom eine kleinere Koordinationszahl als vier aufzudrängen.

Die Bindungsabstände Li-Se und Se-C liegen im erwarteten Bereich. Der Winkel Li-Se-C beträgt 105° ; die O-Li-Se-Winkel sind im folgenden aufgeführt:

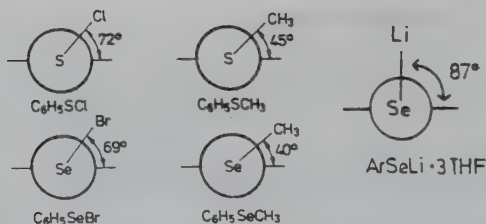
O1-Li1-Se1	114.7°	O4-Li2-Se2	117.0°
O2-Li1-Se1	123.6°	O5-Li2-Se2	115.4°
O3-Li1-Se1	105.4°	O6-Li2-Se2	113.7°

Die beobachteten Bindungsabstände, Winkel und die Koordina-

tionszahl an Lithium liegen im erwarteten Bereich. Dennoch sollte erwähnt werden, daß es sich bei dieser Verbindung meines Wissens nach um die erste, röntgenographisch untersuchte Verbindung des Typs $RSeLi$ handelt.

Es ist bemerkenswert, daß der aromatische Ring nicht mehr ideal planar ist. Erhebliche Abweichungen von der Planarität ist z.B. bei $Ar_2P(O)Cl$ ^(23b) festgestellt worden, also einer Verbindung, in der zwei der sehr sperrigen Arylsubstituenten an ein Phosphoratom gebunden sind. Möglicherweise begünstigen Wechselwirkungen der THF-Liganden mit den ortho-tert-Butylgruppen in der Titelverbindung die beobachtete Abweichung von der Planarität (die kürzesten Abstände zwischen C-Atomen von THF und C-Atomen der ortho-tert-Butylgruppen betragen 4,5 Å).

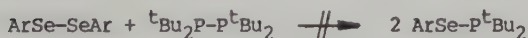
Bei konventioneller Betrachtungsweise wäre die beste Überlappung des freien p-Elektronenpaares an Selen mit den π -Orbitalen des aromatischen Ringes möglich, wenn das Lithiumatom in der Ebene läge, die von den Kohlenstoffatomen des aromatischen Ringes aufgespannt wird (da, wie oben erwähnt, der Ring nicht ideal planar angeordnet ist, wird als Ringebene diejenige Ebene definiert, bei der die Summe der Abstandsabweichungen der Kohlenstoffatome minimal ist). Aus Elektronenbeugungsaufnahmen wurde der Torsionswinkel (s. folg. Abb.) für Phenylsulfenylchlorid, Thioanisol und den entsprechenden Selenverbindungen bestimmt⁽⁴⁹⁾:



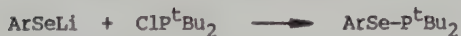
In der Titelverbindung steht das Lithiumatom aus sterischen Gründen senkrecht über der vom aromatischen Ring aufgespannten Ebene; dies entspricht einer orthogonalen Anordnung des freien p-Elektronenpaares an Selen und würde ein Minimum an bindender Wechselwirkung dieses Elektronenpaares mit den π -Orbitalen des aromatischen Ringes hervorrufen.

3.15. Darstellung von Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)phosphan

Bei dem Versuch, Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)phosphan im Sinne einer Dismutationsreaktion zu erhalten, ist keine Umsetzung beobachtet worden:



Einen Zugang zu der Verbindung sollte aber die Reaktion von ArSeLi mit Di-tert-butylchlorphosphan liefern:



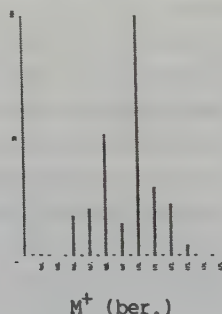
Man erhält die Titelverbindung, wenn man zu einer Lösung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium in THF das Chlorphosphan, gelöst in THF, tropft. Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Pentan liefert das gewünschte Selenophosphan in analysenreiner Form als farblose Plättchen in einer Ausbeute von 65%.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Signal der aromatischen Protonen bei 7.44 ppm (s, 2H). Im Bereich der aliphatischen Protonen werden Signale bei 1.84 ppm (s, 18H), 1.35 ppm

(s,9H), 1.24 ppm (s,9H) und 1.12 ppm (s,9H) beobachtet. Die Signale bei 1.24 ppm und 1.12 ppm werden den Protonen der tert-Butylgruppe am Phosphor wegen der $^1\text{J}(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 11 Hz zugeordnet.

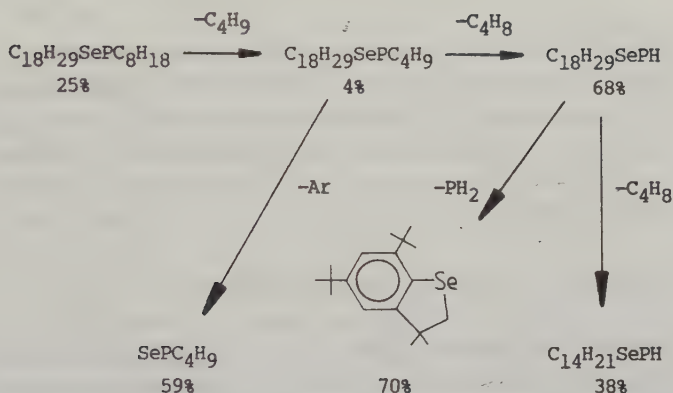
Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei 106 ppm beobachtet. Die $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstante beträgt 222 Hz. Verglichen mit den Tellurophosphanen $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Te-P}^t\text{Bu}_2$ ⁽³⁵⁾ und $2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te-P}^t\text{Bu}_2$ (s.u.) ist die im Selenophosphan beobachtete ^1J -Kopplung dem Betrage nach etwa um die Hälfte kleiner. Dieser Unterschied der $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ - und $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstanten ist typisch für strukturell ähnliche Seleno- bzw. Tellurophosphane.

Im Massenspektrum der Verbindung (EI,70eV) wird die Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen bei $m/e = 470$ dem Molekulation von $\text{ArSe-P}^t\text{Bu}_2$ zugeordnet. Die im Experiment beobachtete Isotopenverteilung stimmt exakt mit der berechneten überein:



Die Fragmentierung verläuft unter sukzessiver Abspaltung von Isobuten bzw. Isobutan. Als Basispeak tritt das Fragmentation C_4H_9 auf; aber auch das Fragment $\text{ArSe} - 1$ wird mit hoher

Intensität (70%) beobachtet:



Wie die vorgestellte Reaktion zeigt, ist 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium also ein hervorragendes Reagenz, um die Arylseleno-Gruppe auf andere Elemente in einer Salzeleminierungsreaktion zu übertragen. Das konnte im Rahmen dieser Arbeit an verschiedenen anderen Reaktionen gezeigt werden. Es ist auch schon gelungen, ein Diselenoacetal gemäß



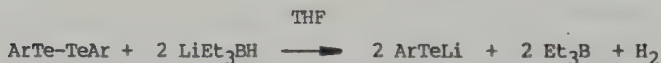
zu synthetisieren⁽⁵⁹⁾, eine Verbindung, die durch korrekte Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren eindeutig charakterisiert ist.

3.16. Darstellung von Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan

Wie in 3.10. beschrieben, konnte bei dem Versuch, Bis(2,4,6-tri-tertbutylphenyl)ditellurid mit Tetra-tert-butylldiphosphan umzusetzen, das Dismutationsprodukt nicht nachgewiesen werden. Man erhält die Titelverbindung aber in der Reaktion von 2,4,6-Tri-tert-butyltellurolithium mit Di-tert-butylchlorphosphan:



Die Ausgangskomponente ArTeLi wird, wie die entsprechende Selenverbindung, aus der Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid und Lithiumtriethylborhydrid gewonnen:



Dazu wird das Ditellurid in THF gelöst und eine 1 Molare Lösung von Lithiumtriethylborhydrid in THF zu der roten Lösung getropft. Unter spontaner Wasserstoffentwicklung entfärbt sich die Lösung. Auch diese Umsetzung läßt sich titrationsartig durchführen (s.3.14.); am Endpunkt der "Titration" (bei vollständiger Zugabe des Hydrids) ist die Lösung gelbgrün gefärbt.

Die Verbindung ist ausserordentlich empfindlich gegenüber Oxidation. Bei dem Versuch, 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurolithium bei -18^0 C zu kristallisieren, scheidet sich ein amorpher, weißer Niederschlag ab, der sich nicht wieder lösen läßt, und die Lösung färbt sich allmählich rot; nach drei Tagen fällt außerdem elementares Tellur aus.

Es wurde versucht, ein ^{125}Te -NMR-Spektrum der Lithiumverbindung aufzunehmen. Dabei sollte im Vergleich zu Bis(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)ditellurid eine erhebliche Hochfeldverschiebung zu beobachten sein. F.Sladky et al beschreiben für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTe-Li}$ einen Hochfeldshift von 618 ppm im Vergleich zu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTe-TeC}(\text{SiMe}_3)_3^{(31)}$. Aber selbst im abgeschmolzenen NMR-Rohr färbt sich die Lösung nach kurzer Zeit rot und es fällt ein amorpher, weißer Niederschlag aus. Es ließ sich lediglich das Signal für ArTe-TeAr finden.

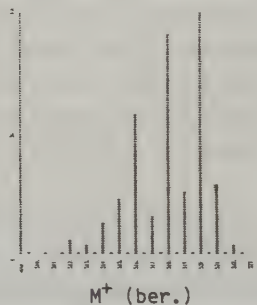
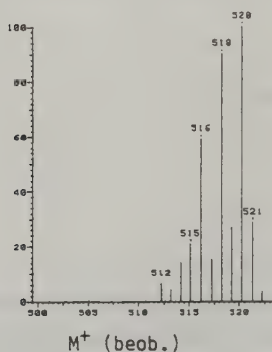
Löst man im Hochvakuum getrocknetes ArTeLi in THF und gibt tropfenweise eine Lösung von Di-tert-butylchlorphosphan in THF dazu, so färbt sich die gelbgrüne Lösung durch Spuren von Sauerstoff (Oxidation zu ArTe-TeAr) schwach rot. Nach Abtrennen der flüchtigen Bestandteile fällt man das gebildete ArTe-TeAr bei -18° aus. Einengen der Mutterlauge und Kristallisieren liefert bei -18°C die Titelverbindung.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der aromatischen Protonen bei 7.34 ppm (s,2H). Im aliphatischen Bereich werden Signale bei 1.73 ppm (s,18H) 1.25 ppm (s,9H), 1.18 ppm (s,9H) und 1.05 ppm (s,9H) beobachtet. Die Signale bei 1.18 ppm und 1.05 ppm werden aufgrund der beobachteten $^3\text{J}(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 10.4 Hz den Protonen der tert-Butylgruppen am Phosphor zugeordnet.

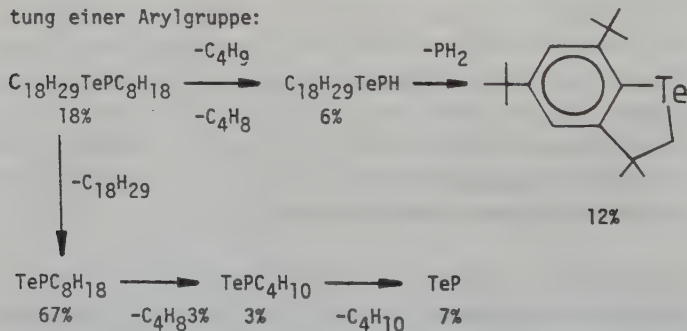
Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{ArTeP}^t\text{Bu}_2$ wird ein Singulett bei 105.0 ppm beobachtet. Die $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstante beträgt 462.2 Hz. Sie ist etwa doppelt so groß wie die $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplung im entsprechenden Selenophosphan.

Im Massenspektrum (EI, 70eV) von $\text{ArTeP}^t\text{Bu}_2$ entspricht die Signalgruppe mit der höchsten Massenzahl bei $m/e = 520$ dem

Molekölion der Verbindung. Die beobachtete Isotopenverteilung stimmt exakt mit der berechneten überein:



Zunächst werden Isobuten und eine Isobutylgruppe gleichzeitig unter den angegebenen Bedingungen vom Molekölion abgespalten. Das Molekölion fragmentiert aber auch unter Abspaltung einer Arylgruppe:



3.17. Darstellung von Diisopropyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan

Bei dem Versuch, die Titelverbindung über eine Dismutationsreaktion zu erhalten, konnte das Molekülion im Massenspektrum beobachtet werden. Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum gab Hinweise auf die Bildung der gewünschten Verbindung, doch ließ sie sich weder durch Kristallisation noch durch Destillation aus dem beschriebenen Produktgemisch (s.3.12.) abtrennen.

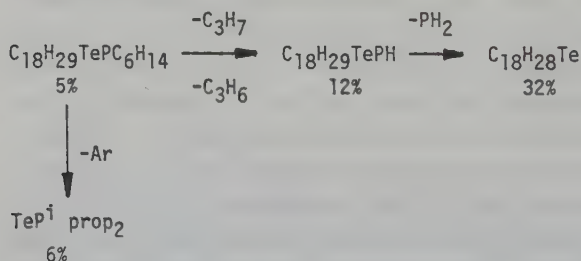
Ein Zugang zu der Verbindung sollte aber möglich sein über die Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurolithium mit Chloro-di-isopropylphosphan:



Dazu wurde im Vakuum getrocknetes 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurolithium in THF gelöst und das Phosphan bei 0°C zugetropft. Dabei färbt sich die Reaktionslösung schwach rot. Nach Abtrennen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Pentan erhält man zunächst eine Fraktion des Ditel-lurids. Einengen der Mutterlauge und Kristallisation bei -18°C liefert die Titelverbindung als blaßgelbe Kristalle, die nach massenspektroskopischen Daten aber noch Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid enthalten. Eine Lösung der Kristalle in Benzol färbt sich nach wenigen Tagen rot. Nimmt man von einer frisch bereiteten Lösung der Kristalle in d-Benzol ein ^{31}P -NMR-Spektrum auf, so beobachtet man ein Singulett bei 67,5 ppm. Die $^1\text{J}(^{31}\text{P},^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstante beträgt 405 Hz.

Das Signal ist im Vergleich zu Di-tert-butyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan um 37.5 ppm zu höherem Feld verschoben. Den gleichen Effekt zeigen die Werte der chemischen Verschiebung von Di-tert-butyl(p-tolyl-telluro)phosphan und Di-isopropyl(p-tolyl-telluro)phosphan. Hier beobachtet man eine Hochfeldverschiebung von 31.3 ppm des Isopropylderivates^(35,36). Die sperrigen tert-Butylgruppen führen zu einer Winkelaufweitung am Phosphoratom, wodurch der beobachtete Effekt hervorgerufen wird. Die größere $^1J(^{31}\text{P}, ^{125}\text{Te})$ -Kopplungskonstante von Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan verglichen mit der Isopropylverbindung (462Hz vs 405Hz) wird durch den zunehmenden s-Charakter am Phosphoratom verursacht.

Im Massenspektrum (EI, 70eV) der Titelverbindung entspricht die Signalgruppe bei $m/e = 492$ dem Molekülion; Fragmentationen werden durch Abspaltung von Propen bzw. einer Isopropylgruppe, durch Abspaltung von PH_2 aus diesen Fragmenten und aus dem Molekülion wiederum durch Abspaltung eines Arylrestes erzeugt:



Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint eine komplizierte Signalgruppe zwischen 1.0 und 1.5 ppm. Die ortho-tert-Butylprotonen des Aromaten treten bei 1.4 ppm in Resonanz, die para-tert-Butylprotonen bei 1.35 ppm. Im Aromatenbereich wird ein

Singulett bei 7.4 ppm beobachtet. Lösungen der Verbindung, die bei 80 °C aufbewahrt werden, sind nach 3-4 Wochen rot gefärbt. Massenspektren und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, daß die Verbindung gemäß



in einer Retro-Dismutationsreaktion zu Ditellurid bzw. Diphosphan reagiert. Nach vier Wochen ist nach ^{31}P -NMR-Daten das Verhältnis von $\text{ArTe-P}^i\text{prop}_2 : {}^i\text{prop}_2\text{P-P}^i\text{prop}_2 = 3 : 1$. Diese Beobachtung deckt sich damit, daß Dismutationsreaktionen zwischen dem sperrigen Ditellurid und Tetra-isopropyldiphosphan möglich sind (s.3.12.); die Lage des Gleichgewichts ist aber bei Zimmertemperatur zu ungünstig, um das Dismutationsprodukt in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Bei höheren Temperaturen wirkt sich die thermische Instabilität des Ditellurids aus: es werden Insertionsprodukte von Tellur in die Phosphor-Phosphor-Bindung beobachtet.

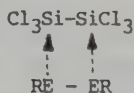
Der Erfolg von Dismutationsreaktionen zwischen organisch substituierten Ditelluriden und Diphosphanen scheint also entscheidend von den sperrigen Substituenten am Phosphor abhängig zu sein. Große raumerfüllende Gruppen an Tellur vermögen die Dismutationsprodukte nicht entscheidend zu stabilisieren. Einen Zugang zu den Verbindungen hat man aber über die oben gezeigten Salzeleminierungsreaktionen.

3.18. Darstellung von Di-tert-butyl(trichlorsilyl)phosphan

Neben den oben erwähnten Dismutationsreaktionen zwischen Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid bzw. -ditellurid und den genannten Diphosphanen wurde versucht, eine Umsetzung der Dichalkogenide mit Hexachlordisilan im Sinne einer Dismutationsreaktion zu erreichen. Es konnte aber selbst bei 10-fachem Überschuß an Hexachlordisilan, und im Falle des Diselenids mehrtägigem Rühren in siedendem Toluol lediglich die Ausgangsverbindungen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden. Auch Massenspektren gaben keinen Hinweis auf eine Umsetzung:



Offensichtlich sind die Dichalkogenide zu schwache Nukleophile, um einen Angriff auf Hexachlordisilan, wie er für Dismutationsreaktionen diskutiert wird, zu ermöglichen⁽⁶⁰⁾:



Die Bindungsspaltung sollte aber mit Diphosphanen unter Ausbildung einer P-Si-Bindung möglich sein.

Die Titelverbindung konnte bereits vor einigen Jahren, allerdings auf einem völlig anderen Weg als in dieser Arbeit, dargestellt werden⁽⁶¹⁾:



Dabei werden die Ausgangskomponenten im Verhältnis 1:3

(Phosphan:Silan) vorgelegt und neun Tage unter Rückfluß erhitzt.

In dieser Arbeit wurde folgender Syntheseweg benutzt:



Die angegebenen Komponenten werden im Verhältnis 1:2 (Phosphan:Silan) vorgelegt und dreißig Stunden bei 80⁰ C gerührt. Der Fortgang der Reaktion kann ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Anschließend erhält man das Produkt durch fraktionierende Destillation.

Im ¹H-NMR-Spektrum der Titelverbindung wird ein Dublett bei 1.5 ppm beobachtet. Die ³J(¹HCC³¹P)-Kopplungskonstante beträgt 12.4 Hz.

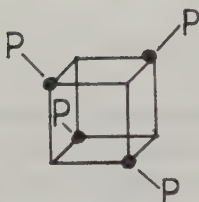
Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 20 ppm. Die ¹J(²⁹Si, ³¹P)-Kopplungskonstante beträgt 122.4 Hz.

Im IR-Spektrum (in Substanz zwischen CsI-Platten) wird die symmetrische SiCl₃-Valenzbande bei 458 cm⁻¹, die asymmetrische SiCl₃-Valenzbande bei 580 cm⁻¹ beobachtet. Die P-Si-Valenzbande erscheint bei 428 cm⁻¹.

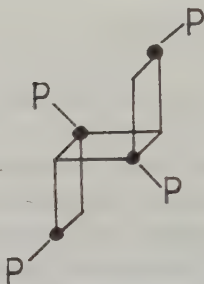
3.19. Darstellung von Di-tert-butyl(trichlorsilyl)phosphan-Silberbromid

Einfache Phosphane wie Triphenyl- oder Triethylphosphan gehen bereitwillig Koordinationsverbindungen mit Kupfer(I)- bzw. Silber(I)- Halogeniden ein. Die entstehenden Komplexe sind im festen Zustand tetramer. Es hängt von der Größe des Anions und vom räumlichen Anspruch des Liganden ab, ob dabei

"treppenartige" oder "kubanartige" Festkörperverbindungen gebildet werden⁽⁶²⁾;



z.B. $\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_4$



z.B. $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$

$\text{Ag}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$

Um zu prüfen, ob auch Di-tert-butyl-trichlorsilylphosphan als Ligand in M(I)X -Salzen wirken kann, wurde das Phosphan mit Silberbromid in Toluol umgesetzt:



Die Ausgangskomponenten werden unter Lichtausschluß bei Zimmertemperatur in Toluol umgesetzt. Man erhält den analytisch reinen Komplex nach Abfiltrieren des unumgesetzten Silberbromids und Kristallisation aus Toluol.

Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Dublett bei 1.55 ppm beobachtet. Die $^1\text{J}(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante ist aufgrund der Koordination um etwa 3 Hz größer als im freien Liganden. Sie beträgt 15 Hz.

Silber besitzt zwei NMR-aktive Isotope mit dem Kernspin 1/2.

Die natürliche Häufigkeit ist

^{107}Ag : 51,82%

^{109}Ag : 48,18%.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Komplexes daher als Quartett; das beweist die Koordination des Phosphors an Silber. Der Mittelpunkt der Signalgruppe liegt bei 19,7 ppm. Die Kopplungskonstanten betragen:

$^1J(^{31}\text{P}, ^{107}\text{Ag})$: 433,7 Hz

$^1J(^{31}\text{P}, ^{109}\text{Ag})$: 496,6 Hz

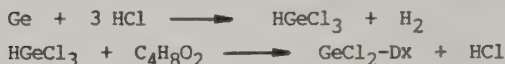
Die Größe der Beträge $^1J(\text{P}, \text{Ag})$ sprechen für vierbindiges Silber im vorliegenden Komplex⁽⁶³⁾.

Leider fiel die Titelverbindung aus Toluol trotz mehrerer Kristallisationsversuche bei unterschiedlichen Temperaturen nur als feines, amorphes Pulver aus. Eine Röntgenstrukturanalyse konnte daher nicht durchgeführt werden.

Auch ein Versuch, die Zusammensetzung des Komplexes in Lösung (Toluol) mit Hilfe einer ebullioskopischen Molmassenbestimmung zu klären scheiterte an der extrem leichten Hydrolysierbarkeit der Verbindung.

3.20. Darstellung von Germaniumdichlorid-Dioxan

Die Titelverbindung wird durch Umsetzung von Germanochloroform, das man aus elementarem Germanium und HCl bei 425⁰ C erhält und Dioxan gewonnen:



Im Gegensatz zu Literaturangaben⁽⁶⁴⁾ (hier wird elementares Germanium in Keramikschiffchen abgefüllt und in ein Quarzrohr verbracht, das mit Bunsenbrennern auf ca. 600⁰ erhitzt und durch das HCl geleitet wird) wird in ein Duran-Glasrohr elementares Germanium abwechselnd mit Glaswolle geschichtet. Die Reaktion wird bei 400 - 425⁰ C durchgeführt. Das so gewonnene Germanochloroform wird mit 1,4-Dioxan zu Germaniumdichlorid Dioxan vom Zersetzungspunkt 210⁰ C umgesetzt. Als Nebenprodukt wird bei der erstgenannten Reaktion Germaniumtetrachlorid gebildet, das nach der Umsetzung mit Dioxan im Vakuum entfernt wird.

3.21. Reaktionen von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium mit Germaniumdichlorid-Dioxan

2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium ist sehr gut geeignet, die Arylseleno-Gruppe auf andere Elemente in einer Salzeleminierungsreaktion zu übertragen, wie die oben erwähnten Reaktionen und noch einige zu beschreibende Umsetzungen zeigen. Es schien daher interessant zu sein, die

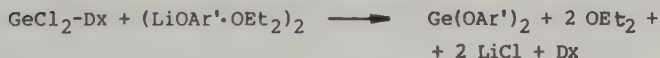
Möglichkeiten der Übertragung dieser Gruppe auf Element(IVa)-dihalogenide zu untersuchen. Als Beispiel wurde der Germaniumdichlorid-Dioxan-Komplex gewählt.

Unter Normalbedingungen stabile Germanium(II)-Verbindungen mit Heteroatomen in α -Position, deren Heteroatome organische Reste tragen, also Verbindungen des Typs



R: organischer Rest

sind noch nicht in großer Zahl bekannt. Besonders M.F.Lapert et al konnten solche Verbindungen synthetisieren und strukturell untersuchen. Das erste, monomere Germylen mit Sauerstoff in α -Position wurde von ihnen 1980 dargestellt. Die Verbindung ist auch im festen Zustand monomer⁽³⁸⁾. Die Synthese erfolgt gemäß



Dx: 1,4-Dioxan, Ar': 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenyl

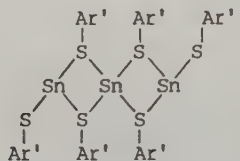
Die damit verwandte Schwefelverbindung wurde auf analogem Wege erhalten, allerdings nicht röntgenographisch untersucht⁽⁵⁸⁾:



In der gleichen Arbeit berichten die Autoren über die entsprechende Zinn(II)-Verbindung, die im festen Zustand monomer vorliegt.

Wird stattdessen die Verbindung synthetisiert, die anstelle

der tert-Butylgruppen in den ortho-Positionen des Aromaten die sterisch weniger anspruchsvollen Isopropylgruppen trägt, so werden keine monomeren Spezies beobachtet. Hier findet man ein relativ kompliziert aufgebautes Trimeres $(\text{Sn}(\text{SAr}')_2)_3^{(58)}$ (Ar' : 2,6-Di-isopropylphenyl), dessen Struktur schematisch folgendermaßen wiedergegeben werden kann:



Die terminalen Zinnatome besitzen pseudo-tetraedrische Geometrie mit einem freien Elektronenpaar; das zentrale Zinnatom hat eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung mit einem freien Elektronenpaar in äquatorialer Position⁽⁵⁸⁾.

Zweiwertige Verbindungen der IV. Hauptgruppe, die in α -Position höhere Homologe der VI. Hauptgruppe (also Selen oder Tellur) tragen, wurden bislang nicht in der Literatur beschrieben. Die Frage, ob die zweiwertigen Spezies trotz des größeren Bindungsabstandes Chalkogen - Element(IVa) noch stabil sind, oder ob Folgereaktionen ein Abfangen der gewünschten Reaktionsprodukte verhindern, erschien aus diesem Grunde interessant. Aufgrund der Beobachtung von M.F.Lappert et al am Zinn-Schwefel-System, daß nur mit dem sehr sperrigen Rest 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl monomere Spezies zu isolieren waren und mit 2,6-Di-isopropylphenyl als Substituent am Schwefel schon relativ komplexe Strukturen erhalten werden, sollte der erstgenannte Rest am ehesten in der Lage sein, zweiwertige Verbindungen des Typs



zu stabilisieren.

Aus diesem Grund wurde Germaniumdichlorid-Dioxan mit 2,4,6-Tri-tert-butyl-phenylselenolithium in mehreren Versuchen umgesetzt. Wird 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium aus der Einschubreaktion von Selen in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung von LiAr erzeugt, so werden neben den unten beschriebenen Produkten zusätzlich selenfreie Verbindungen der Zusammensetzung Ar_2Ge massenspektroskopisch gefunden, da die Einschubreaktion nicht vollständig erfolgt. Deshalb werden hier lediglich die Versuche beschrieben, in denen 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium durch Spaltung von Bis(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Lithiumtriethylborhydrid erhalten wird.

Zusätzlich wurde versucht, Germaniumdichlorid-Dioxan in salzfreien Reaktionen mit den neuen Verbindungen ArSeSnMe_3 und ArSeSiMe_3 umzusetzen. Außerdem wurde die neue Verbindung $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ synthetisiert. Zur Reduktion dieser vierwertigen Germaniumverbindung wurden mehrere Experimente durchgeführt.

3.21.1. Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium mit Germaniumdichlorid-Dioxan bei Zimmertemperatur

Nach Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Lithiumtriethylborhydrid wird das Lösungsmittel unter

vermindertem Druck entfernt und das zurückbleibende 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium in Toluol aufgenommen. Bei Zimmertemperatur wird Germaniumdichlorid-Dioxan zugegeben; dabei färbt sich die ursprünglich farblose Lösung rot und wird nach einer Stunde hellgelb. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Extraktion des gelborangen Rückstands mit Pentan erhält man nach Kristallisation aus Pentan einen gelborangen Feststoff.

Massenspektren (EI, 70 eV) dieses Feststoffes geben keinen Hinweis auf die Bildung des gesuchten $\text{Ge}(\text{SeAr})_2$. Weder der Molpeak noch denkbare Fragmente dieser Spezies werden beobachtet. Dagegen findet man den Molpeak von ArSe-SeAr und die dazugehörigen Fragmente (s. 3.5.) sowie ein Signal bei $m/e = 792$, das, wie auch spätere Experimente zeigen, von $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ hervorgerufen wird. Überraschenderweise wird auch ein Signal bei $m/e = 382$ gefunden, dessen Isotopenverteilung exakt mit dem berechneten Muster für ArSeBu übereinstimmt. Auch in den ^1H -NMR-Spektren lassen sich Signale für ArSe-SeAr und $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ zuordnen.

In den Massenspektren findet man daneben noch Signale bei $m/e = 903$, 845 (903-56), 658 (903-245), 631, 549 und 447, die nicht zugeordnet werden konnten.

3.21.2. Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium mit Germaniumdichlorid-Dioxan bei -70°C

2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium, erzeugt aus Bis-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)diselenid und Lithiumtriethylborhydrid, wird nach Entfernen des Lösungsmittels in Toluol aufgenommen, auf -70°C gekühlt und portionsweise mit Germaniumdichlorid-Dioxan versetzt. Die Lösung färbt sich schwach

rot. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur ändert sich die Farbe nach hellgelb. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der orangegelbe Rückstand mit Pentan extrahiert und nach Abziehen des Pentans ein Teil des Rückstandes an sorgfältig getrocknetem und mit Argon gespültem Kieselgel 60 mit PE 40/60 chromatographiert. Der andere Teil des Rückstandes wird aus Pentan kristallisiert.

Chromatographisch lassen sich so zwei Fraktionen trennen; die erste Fraktion wird als ArSe-SeAr identifiziert; die zweite Fraktion, ein gelber Feststoff, zeigt im Massenspektrum (EI, 70 eV) einen Molpeak bei $m/e = 792$. Diese Substanz wird später als $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ identifiziert. Weitere germaniumhaltige Fraktionen werden nicht erhalten.

Die Produktverteilung der durch Kristallisation aus Pentan erhaltenen Substanzen ist wie in 3.20.1.; auch bei dieser Umsetzung wird im Massenspektrum (EI, 70 eV) kein Signal für die gesuchte Verbindung mit der Zusammensetzung $(\text{ArSe})_2\text{Ge}$ beobachtet. Im Massenspektrum treten aber zusätzlich zu den in 3.20.1. gefundenen Signalen solche mit Massen oberhalb von $m/e = 1000$ auf.

Durch mehrmalige Kristallisation aus Pentan läßt sich eine Substanz isolieren, deren Elementaranalyse folgendes Ergebnis liefert:

%C	%H	%Cl
57.58	8.17	0.12

Die Daten für die gesuchte Verbindung der Zusammensetzung $(\text{ArSe})_2\text{Ge}$ lauten:

%C	%H	%Cl
59.94	8.11	0.0

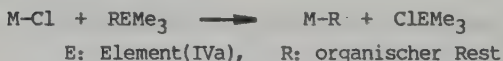
Im Massenspektrum (EI, 70 eV) werden Signale bei $m/e = 1056$, 839, 808, 658, 447, 245 und 57 registriert. Eine Zuordnung der Signale war nicht möglich. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen

im aliphatischen Bereich zwischen 1 und 2 ppm acht Signale, im aromatischen Bereich fünf Signale.

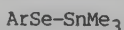
Die Elementaranalyse zeigt, daß die gefundene Substanz eine ähnliche Zusammensetzung aufweist wie die gesuchte Verbindung $(\text{ArSe})_2\text{Ge}$; offensichtlich liegt aber eine recht komplexe Struktur oder ein Substanzgemisch vor, in dem möglicherweise Germanium(IV)- und Germanium(II)-Spezies nebeneinander vorliegen.

3.22. Darstellung von Chlortrimethylstannan

Da die gesuchte Germanium(II)-Verbindung mit Hilfe der oben beschriebenen Salzeleminierungsreaktionen nicht gefunden werden konnte, wurde nach Umsetzungen mit einem weniger nukleophilen Reagenz zur Übertragung der Arylseleno-Gruppe gesucht. Chlortrimethylelement(IVa)-Verbindungen sind gute und vielfach genutzte Abgangsgruppen:



In Gegenwart von Elementhalogeniden wird häufig leicht der Rest R aus REMe_3 auf ein Element M übertragen. Deshalb wurde versucht, die Verbindung



als Überträger der Arylseleno-Gruppe zu synthetisieren.

Dazu wurde zunächst Chlortrimethylstannan in einer Komproportionierungsreaktion aus Tetramethylstannan und Zinntetrachlorid dargestellt:



Die angegebenen Ausgangskomponenten werden ohne Lösungsmittel auf 80°C erwärmt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand fraktionierend destilliert und die Titelverbindung in einer Ausbeute von 90% erhalten.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung erscheint ein Singulett bei 0.23 ppm. Die ^2J -Kopplungskonstanten von Wasserstoff und den NMR-aktiven ^{117}Sn - und ^{119}Sn -Kernen ($I = 1/2$) betragen:

$$^2\text{J}(^1\text{H}, ^{117}\text{Sn}): \pm 56 \text{ Hz}$$

$$^2\text{J}(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}): \pm 60 \text{ Hz}$$

Im ^{13}C -NMR-Spektrum absorbieren die Kohlenstoffatome der Methylgruppen bei -1.78 ppm.

3.23. Darstellung und Charakterisierung von Trimethyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan

Die Bildung der Titelverbindung erfolgt einfach durch Reaktion von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium mit Chlortrimethylstannan:



2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium wird durch Spaltung von Bis(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Lithiumtriethylborhydrid erzeugt. Bei Zimmertemperatur tropft man zu der farblosen Lösung eine Lösung von Chlortrimethylstannan. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des farblosen Rückstands mit Pentan erhält man die Titelverbindung nach Kristallisation aus Pentan in analysenreiner Form.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Lösungsmittel, innerer Standard: Benzol- d_6) erscheinen die aromatischen Protonen bei 7.45 ppm (s, 2H); die Wasserstoffatome der ortho-tert-Butylgruppe treten bei 1.75 ppm (s, 18H) in Resonanz, die der para-tert-Butylgruppe bei 1.30 ppm (s, 9H). Die Protonen der Methylgruppen am Zinn absorbieren bei 0.5 ppm (s, 9H). Die beobachteten Kopplungskonstanten sind mit

$$^2J(^1\text{H}, ^{117}\text{Sn}): \pm 51 \text{ Hz}$$

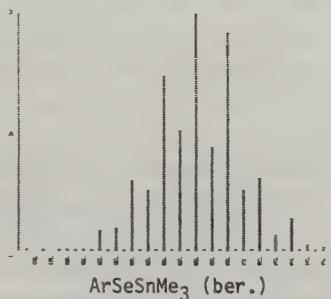
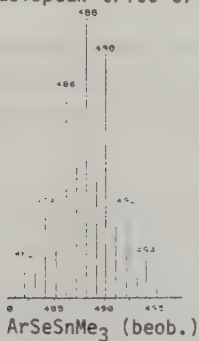
$$^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}): \pm 54 \text{ Hz}$$

etwas kleiner als in der Ausgangsverbindung Chlortrimethylstannan.

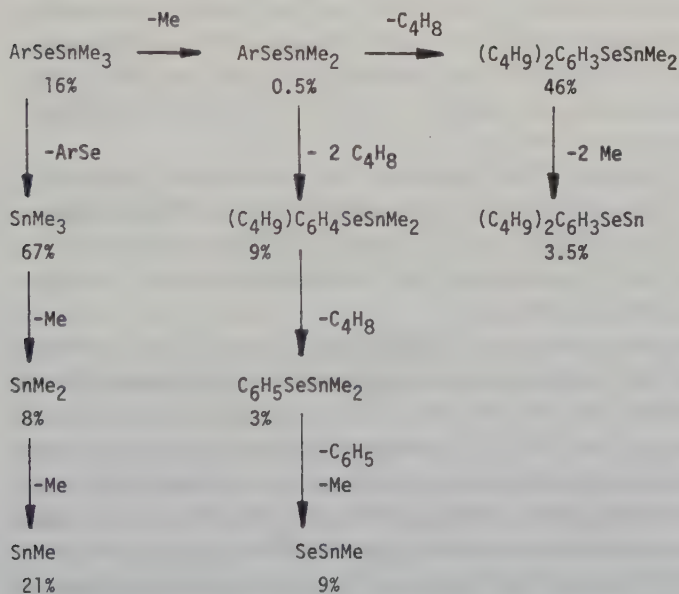
Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die Kohlenstoffatome der Methylgruppen, die an Zinn gebunden sind, bei -5.13 ppm in Resonanz, also deutlich bei höherem Feld als die der Ausgangsverbindung Chlortrimethylstannan (-1.78 ppm). Die primären Kohlenstoffatome der para-tert-Butylgruppe erscheinen bei 31.5 ppm, die der ortho-tert-Butylgruppe bei 32.77 ppm. Die entsprechenden quartären Kohlenstoffatome werden bei 34.85 ppm bzw. 39.05 ppm beobachtet. Die Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes absorbieren bei 121.92 ppm (meta- C_{Ar}), 148.35 ppm (para- C_{Ar}) und 155.3 ppm (ortho- C_{Ar}). Das Signal des ipso-Kohlenstoffatoms konnte nicht zuverlässig zugeordnet werden; im Spektrum erscheint ein schwaches Signal bei 124 ppm, das möglicherweise von diesem Kohlenstoffatom hervergerufen wird.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) erscheint der Molpeak in Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung für ArSeSnMe_3 bei $m/e = 488$; die Fragmentierung aus dem Molekülion erfolgt sowohl unter Abspaltung von Methylgruppen am Zinn als auch unter Abspaltung von tert-Butylgruppen am Aromaten. So werden alle tert-Butylgruppen sukzessive unter Eliminierung von C_4H_8 fragmentiert und die Bruchstücke im Massenspektrum beobachtet. Das Fragment ArSeSnMe_2 erscheint mit

sehr geringer Intensität, dagegen ist das daraus resultierende Fragmentation $\text{ArSeSnMe}_2 - ^t\text{Bu}$ bemerkenswert häufig (46%); als Basispeak tritt 57 (^tBu) auf.

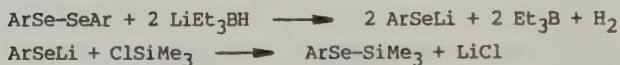


Fragmentierungsschema (EI, 70eV)



3.24. Darstellung und Charakterisierung von Trimethyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)silan

Durch Spaltung von Bis(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Lithiumtriethylborhydrid in THF wird 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium erhalten, daß mit Chlortrimethylsilan, gelöst in THF versetzt wird:

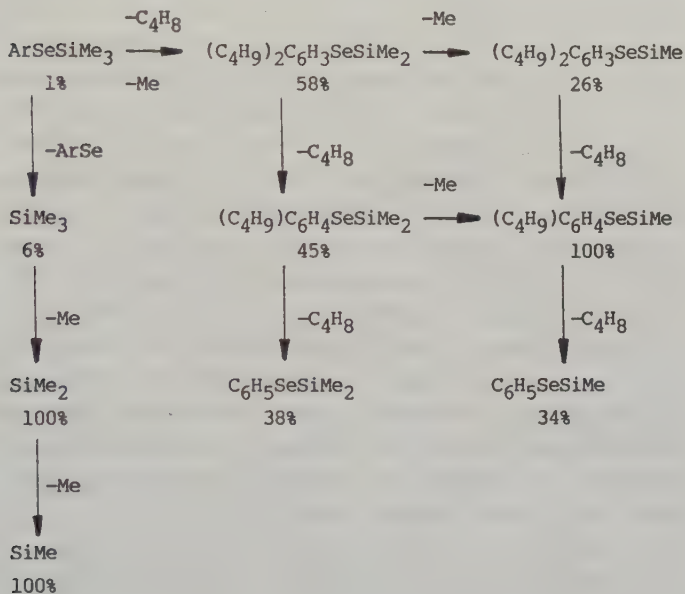


Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der schwach gelbe Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert und aus den vereinigten Pentanphasen werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt; die Titelverbindung wird als schwach gelbes Öl erhalten, daß nach massenspektrometrischen und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten noch etwas mit ArSe-SeAr (ca. 5% nach den Integralen im ^1H -NMR-Spektrum) verunreinigt ist.

Im ^1H -NMR-Spektrum absorbieren die aromatischen Protonen bei 7.45 ppm (s,2H), die Protonen der ortho-tert-Butylgruppe bei 1.73 ppm (s,18H) und die der para tert-Butylgruppe bei 1.3 ppm (s,9H); die Protonen der Trimethylsilylgruppe treten bei 0.11 ppm in Resonanz.

Im Massenspektrum (EI,70eV) wird der Molpeak von ArSeSiMe_3 bei $m/e = 398$ beobachtet. Allerdings ist die Intensität des Signals sehr schwach und nur bei Übersteuerung des Spektrums beobachtbar (die im folgenden angegebenen Intensitäten stammen aus einem übersteuerten Spektrum und sind daher nicht relativ zu einem, sondern relativ zu drei "Basispeaks" angegeben, deren Intensität größer als 100% ist). Die Titelverbindung fragmentiert ähnlich wie das Arylselenostannan aus 3.23.: zunächst wird gleichzeitig eine Methyl- und eine

tert-Butylgruppe aus dem Molekülion abgespalten; anschließend werden sukzessive Methyl- und tert-Butylgruppen fragmentiert:



3.25. Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyl-seleno)stannan mit Germaniumdichlorid-Dioxan

Beide Substanzen werden bei Zimmertemperatur in THF aufgenommen und auf 40⁰ C erwärmt. Die Lösung färbt sich hellgelb. Nach zwei Stunden wird das Lösungsmittel abgezogen, der feste Rückstand auf 40⁰ C erwärmt und die flüchtigen Bestandteile werden bei -78⁰ C aufgefangen. Daraus wird

Chlortrimethylstannan NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Vom Rückstand wird ein Massenspektrum (EI, 70 eV) aufgenommen; neben ArSe-SeAr wird ein intensives Signal bei $m/e = 792$ für $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ registriert.

Kristallisation aus Pentan liefert einen orangenen Feststoff, der nach massenspektrometrischen und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten ArSe-SeAr, $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ und weitere, germaniumhaltige Verbindungen hoher Massenzahl enthält. Im Massenspektrum beobachtet man Signale bei $m/e = 1042, 861, 813, 792, 783, 757, 701, 650, 593$ und 571 . Zusätzlich werden schwache Signale der Ausgangsverbindung ArSe-SnMe₃ bei $m/e = 488$ und 417 registriert. Auch hier wird kein Signal für $(\text{ArSe})_2\text{Ge}$ bei $m/e = 722$ gefunden.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6) erscheint ein nichtaufgelöstes Multiplett zwischen 7.35 und 7.6 ppm. Im aliphatischen Bereich werden neben einem schwachen Signal bei 0.5 ppm (ArSe-SnMe₃) acht Signale registriert, von denen sich diejenigen von ArSe-SeAr und $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ aufgrund der chemischen Verschiebung zuordnen lassen.

3.25.1. Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan mit Zinndichlorid

Um zu prüfen, ob eine Reaktion zwischen Trimethyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan und wasserfreiem Zinndichlorid gemäß



möglich ist, wurden beide Ausgangsverbindungen in THF auf 40° C erwärmt. Die Lösung färbt sich braunrot. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der braunrote Rückstand mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung ist intensiv rot gefärbt. Aus Pentan werden auch nach mehrmaligen Kristallisationsver-

suchen lediglich rote Öle erhalten. In den ^1H -NMR-Spektren lassen sich eindeutig die Signale der Ausgangsverbindung ArSeSnMe_3 zuordnen. Chlortrimethylstannan ist in diesen Ölen nur zu einem geringen Anteil (ca. 5%, nach Integralen aus dem ^1H -NMR-Spektrum) enthalten. Die Massenspektren (EI, 70 eV) bestätigen dies; neben den Signalen der Ausgangsverbindung ArSe-SnMe_3 und Signalen von ArSe-SeAr werden Peaks höherer Massenzahl nur mit geringer Intensität beobachtet: eine Signalgruppe bei $m/e = 798$, deren Isotopenverteilung in etwa übereinstimmt mit einer Fragmentation der Zusammensetzung $(\text{ArSe})_2\text{SnCl}$ und ein sehr schwaches Signal bei $m/e = 768$ (relative Intensität ca. 1%). Die Isotopenverteilung und die Massenzahl stimmen mit dem berechneten Muster für ein Ion der Zusammensetzung $(\text{ArSe})_2\text{Sn}$ überein. Auch mehrtägige Umsetzung in THF führte zu keiner Veränderung der Zusammensetzung der roten Öle. Im wesentlichen enthalten sie nach den Integralen des ^1H -NMR-Spektrums die Ausgangsverbindung ArSeSnMe_3 .

3.26. Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)silan mit Germaniumdichlorid-Dioxan

Beide Ausgangsverbindungen werden bei Zimmertemperatur in THF aufgenommen. Die Lösung färbt sich zunächst weinrot und nach ca. einer Stunde hellgelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der feste, gelbe Rückstand in Pentan aufgenommen und daraus kristallisiert. Man erhält einen gelben Feststoff, in dem massenspektrometrisch Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german nachgewiesen werden kann. Daneben erhält man Signale für germaniumhaltige Fragmente bei $m/e = 946$ und

876, aber auch ein Signal bei $m/e = 722$ mit der korrekten Isotopenverteilung für $(\text{ArSe})_2\text{Ge}$. Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben den Signalen für ArSe-SeAr und $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ im aliphatischen Bereich drei weitere Signale im Verhältnis 1:1:2 registriert, die nicht zugeordnet werden können.

Mit Hilfe der Hochdruck-Flüssig-Chromatographie lassen sich an einer RP18-Säule mit dem Eluenten n-Heptan vier Produkte nachweisen, die nach dem UV-Detektor im Verhältnis 50:20:10:10 vorliegen. Präparativ lassen sich davon Bis(tri-tert-butylphenyl)diselenid und Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german abtrennen.

Offensichtlich wird bei dem Versuch, die Arylseleno-Gruppe auf das Germaniumatom zu übertragen, unter allen bisher geschilderten Bedingungen Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid gebildet, das sich mit noch vorhandenem Germaniumdichlorid-Dioxan in einer oxidativen Additionsreaktion zu Bis-(tri-tert-butylphenylseleno)-dichlorgerman umsetzt. Um diese Behauptung zu überprüfen, wurde versucht, Germaniumdichlorid und Bis(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)diselenid zur Reaktion zu bringen und so Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german in größeren Mengen präparativ darstellen zu können. Außerdem bietet es sich an, Versuche zur Reduktion dieser Verbindung durchzuführen, um, ausgehend von einer Germanium(IV)-Verbindung zu $(\text{ArSe})_2\text{Ge}$ zu gelangen.

3.27. Darstellung und Charakterisierung von Dichlor-bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german

Die Synthese gelingt in einer oxidativen Additionsreaktion von Germaniumdichlorid-Dioxan mit Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid:



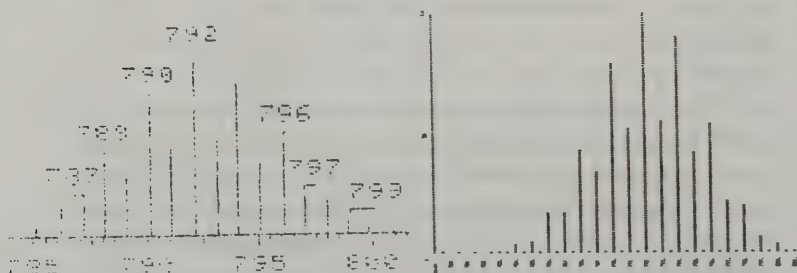
Die Ausgangskomponenten werden in Toluol bei 80⁰ C umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittel und des Dioxans wird aus Pentan umkristallisiert. Man erhält die analysenreine Titelverbindung als plättchenförmige Kristalle, die in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mäßig, in aromatischen Kohlenwasserstoffen und in Ether gut löslich sind.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Lösungsmittel, innerer Standard: d-Benzol) beobachtet man die aromatischen Protonen bei 7.52 ppm (s,4H), die Protonen der ortho-tert-Butylgruppe bei 1.7 ppm (s,36H) und die der para-tert-Butylgruppe bei 1.26 ppm (s,18H).

Im ¹³C-NMR-Spektrum absorbieren die primären Kohlenstoffatome der para-tert-Butylgruppe bei 31.42 ppm; die primären Kohlenstoffatome der ortho-tert-Butylgruppe treten bei 33.43 ppm in Resonanz. Die quartären Kohlenstoffatome der para-tert-Butylgruppe werden bei 35.2 ppm beobachtet, die der ortho-tert-Butylgruppe bei 39.03 ppm. Das Signal der meta-Kohlenstoffatome des aromatischen Rings erscheint bei 123.3 ppm, das der para- bzw. ortho-Kohlenstoffatome bei 152.1 ppm bzw. 156.4 ppm. Die chemische Verschiebung der ipso-C-Atome kann wegen zu geringer Intensität nicht angegeben werden. Dieses Problem, das Signal der ipso-Kohlenstoffatome zu finden, wurde bereits häufig in dieser Arbeit erwähnt. Auch in der Literatur (s. z.B. (65)) fehlen oft Angaben über die chemische Verschiebung dieses Kohlenstoffatoms in Verbindungen mit dem Substituenten 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl. Offensichtlich ist die Relaxationszeit T₁ dieses Kerns so lang, daß in routinemäßig aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren die durch das äußere Magnetfeld induzierte Magnetisierung zum Zeitpunkt einer erneuten Impulsanregung noch nicht abgebaut ist.

Im IR-Spektrum erscheint für die GeCl_2 -Einheit eine $\nu(\text{Ge-Cl})$ -Bande bei 402 cm^{-1} (KBr-Pressling). Innerhalb der Meßgenauigkeit sind die symmetrische und die asymmetrische Valenzschwingung dieser Einheit entartet; das spricht für einen kleinen Winkel Cl-Ge-Cl .

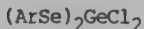
Im Massenspektrum (EI, 70 eV) der Verbindung werden nur relativ wenig germanium- bzw. selenhaltige Fragmente beobachtet. Neben dem Molekülion, das bei $m/e = 792$ mit der korrekten Isotopenverteilung erscheint,



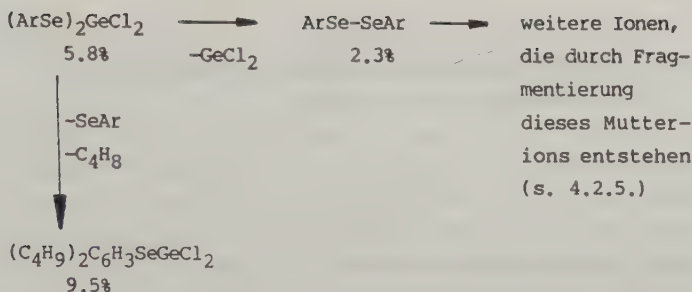
$(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ (beob.)

$(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ (ber.)

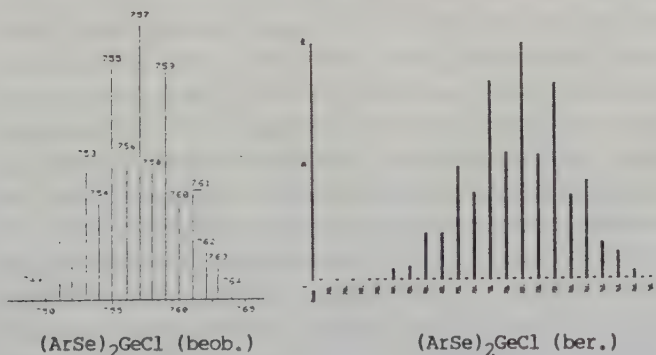
werden Signale für ArSe-SeAr bzw. Fragmente, die durch Abspaltung einer Arylseleno-Gruppe aus dem Molekülion gebildet werden, registriert. Es ist interessant, daß sich unter den angegebenen Bedingungen die Bildungsreaktion für



in der Gasphase zum teil umkehrt: aus dem Molekülion wird GeCl_2 unter Bildung von ArSe-SeAr abgespalten. Das Fragmentierungsschema von $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ ist im folgenden wiedergegeben; als Basispeak tritt 57 auf:



Wird die Verbindung nicht durch Elektronenstoß, sondern mit Isobutan "chemisch" ionisiert, so ist der Molpeak + 1 im Massenspektrum nur mit sehr geringer Intensität (1%) zu beobachten. Stattdessen wird ein intensives Signal bei $m/e = 757$ registriert; es wird von einem Fragment hervorgerufen, das unter HCl-Eliminierung aus dem Molekülion gebildet wird:



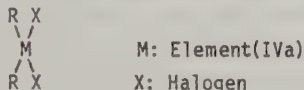
Im ^{77}Se -NMR-Spektrum erscheint das Signal der Selenatome bei 108.5 ppm (Lösungsmittel: Benzol- d_6 ; externer Standard: Dimethylselenid). Gegenüber Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-diselenid (472 ppm) ist das Signal deutlich zu höherem Feld verschoben.

3.28. Umsetzung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Magnesium

In Anlehnung an die von Yoshifuji et al durchgeführte Synthese von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diphosphen, das durch Reduktion von Dichlor-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-phosphan mit elementarem Magnesium erhalten wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german in gleicher Weise zu reduzieren. Dazu wurde die Ausgangsverbindung in THF gelöst und mit elementarem Magnesium versetzt. Nach vollständiger Auflösung des Magnesiums ist die Reaktionslösung intensiv rot gefärbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand zur Abtrennung der Magnesiumsalze mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wird massenspektrometrisch und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ausgangsverbindung $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ ist in diesem Toluolextrakt nicht mehr nachzuweisen. Stattdessen werden auch bei dieser Umsetzung im ^1H -NMR-Spektrum Signale für Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid gefunden; die Verbindung läßt sich auch massenspektrometrisch eindeutig nachweisen und ist als einzige Substanz sauber aus dem Reaktionsgemisch durch Kristallisation zu isolieren. Das Massenspektrum (EI, 70 eV, Massenbereich 40-1001) weist zusätzlich Signale mit einer breitgefächerten Isotopenverteilung bei $m/e = 1000, 880, 826, 760, 704$ und 501 auf, die sich aber nicht eindeutig zuordnen lassen. Signale oder Fragmente für $(\text{ArSe})_2\text{Ge}$ werden nicht beobachtet. Mit Hilfe der HPLC (RP18-Säule, Eluent: n-Heptan) lassen sich aus dem Toluolextrakt sechs Produkte detektieren, deren Retentionszeiten aber so ähnlich sind, daß eine präparative Trennung nicht möglich ist.

3.29. Umsetzung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Dikaliumcyclooctatetraenid

Zur Reduktion von Verbindungen des Typs

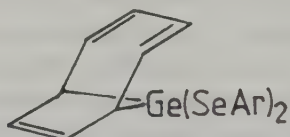


werden häufig Alkalimetalle oder Alkalimetallorganische Verbindungen eingesetzt. Einige Beispiele sind in der Einleitung beschrieben. So konnten M.F.Lappert et al monomeres Bis(bis(trimethylsilyl)methyl)zinn(II) aus der Reaktion des entsprechenden Diorganozinndichlorids mit Lithiumcyclooctatetraenid erhalten⁽⁶⁶⁾.

Kürzlich berichteten P.Jutzi und B.Hielscher über die Reduktion von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zinn-bzw.-germaniumdihalogeniden mit den Alkalimetallverbindungen von Cyclooctatetraen⁽⁶⁷⁾. Reduktion der Element(IVa)-Verbindungen mit Alkalimetallen führte zur Abscheidung beträchtlicher Mengen von elementarem Zinn bzw. Germanium. Mit Bis(pentamethylcyclopentadienyl)germaniumdichlorid und den Reduktionsmitteln Dilithium- bzw. Dinatriumcyclooctatetraenid konnte keine Reaktion festgestellt werden. Das gesuchte Germanocen wurde aber mit Dikaliumcyclooctatetraenid ohne nennenswerte Reduktion zu elementarem Germanium erhalten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Dikaliumcyclooctatetraenid zu reduzieren.

Eine Suspension von Dikaliumcyclooctatetraenid wird bei -60°C zu einer Lösung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german in THF getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstandes mit Toluol und Kristallisation aus Pentan wird ein orangerotes Produkt erhalten. Dieses Produkt enthält nach $^1\text{H-NMR}$ - und HPLC-Daten

etwa 50% Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und vier weitere Produkte. Die Ausgangsverbindung ist vollständig verbraucht. Im Massenspektrum werden Ionen mit den Massenzahlen $m/e = 1126, 1009, 965, 623, 607, 481$ und 455 mit einer breitgefächerten Isotopenverteilung registriert. Interessant ist, daß ebenfalls ein Ion mit der Massenzahl $m/e = 722$, das ist der Molpeak der gesuchten Verbindung $(\text{ArSe})_2\text{Ge}$, in der korrekten Isotopenverteilung mit schwacher Intensität registriert wird. Möglicherweise handelt es sich aber auch um ein Fragment aus einer Verbindung mit höherer Massenzahl. Denkbar wäre z.B. eine Addition des Germylens an Cyclooctatetraen im Sinne einer 4+2-Cycloaddition:



Der Molpeak dieser Substanz wird aber nicht gefunden. Auch eine Anreicherung der Verbindung, die im Massenspektrum das Ion bei $m/e = 722$ zeigt, ist trotz mehrfacher Kristallisationsversuche nicht gelungen.

3.30. Reduktion von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)seleno)german mit Lithiumnaphthalid

In der Literatur wurde bereits mehrfach über die Reduktion von Diorganyl-element(IVa)-dihalogeneniden mit Lithiumnaphthalid berichtet (z.B. 16, 18). Sind dabei sperrige Substituenten an das Element der IV. Hauptgruppe gebunden, so werden in der Regel homonukleare Dreiringsysteme gebildet. Die Reduk-

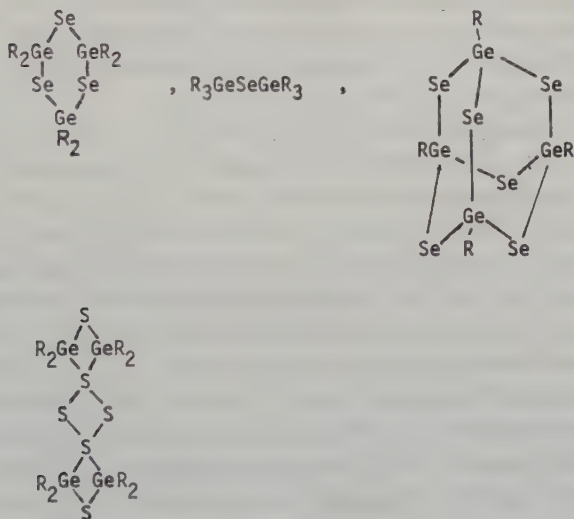
che, offenbar hochmolekulare Verbindungen gefunden, deren Massenspektren Fragmente mit hohen Massenzahlen und breitgefächerter Isotopenverteilung zeigen. Im nicht löslichen Reaktionsrückstand lassen sich im Falle der Salzeleminierungsreaktionen und der Reduktion von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german lediglich Alkalimetallsalze (bzw. Magnesiumchlorid) nachweisen. Lediglich bei der Umsetzung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Lithiumnaphtalid führt die Reduktion zur Abscheidung von elementarem Germanium. Das einzige lösliche und isolierbare Produkt ist hier Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid. In keinem anderen Fall wurde Reduktion zu elementarem Germanium beobachtet.

Im Verlauf der Salzeleminierungsreaktionen und bei den salzfreien Umsetzungen mit ArSeEMe_3 ($\text{E}=\text{Sn}, \text{Si}$) wird Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid, das auch beiden anderen vorgestellten Reaktionen zu beobachten ist, und Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german gebildet. Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylseleno-trimethylsilan mit Germaniumdichlorid konnte Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Hilfe einer präparativen HPLC-Trennung rein isoliert werden; das regte zur Synthese der Verbindung mit Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und Germaniumdichlorid an.

Die Reduktion dieser Verbindung führt lediglich mit Lithiumnaphtalid zur Abscheidung von elementarem Germanium.

Offensichtlich werden, da bei allen Umsetzungen als oxidiertes Produkt Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid beobachtet wurde, als reduzierte Produkte oligomere Verbindungen mit Germanium-Germanium-Bindungen gebildet (Germanium in der Oxidationsstufe +1). Einen Hinweis darauf, neben den stets gefundenen Signalen hoher Massenzahl in den Massenspektren bietet die Zusammensetzung des Produkts, das bei

einer Salzeleminierungsreaktion gefunden wurde: die gefundenen Werte sprechen für eine Zusammensetzung, die zwischen $(\text{GeSeAr})_x$ und $(\text{Ge}(\text{SeAr})_2)_x$ liegt. Die Zusammensetzung der Produkte ist bei unterschiedlichen Reaktionswegen nicht einheitlich, aber für gleiche Umsetzungen reproduzierbar. Für bislang charakterisierte, höhermolekulare Verbindungen, die Selen oder Schwefel unmittelbar an Germanium gebunden enthalten, wurden folgende Strukturvorschläge gemacht⁽⁶⁸⁾:



Bei diesen Verbindungen handelt es sich in jedem Fall um vierbindiges Germanium. Keine der Verbindungen scheint vergleichbar mit den Produkten zu sein, die bei den hier beschriebenen Umsetzungen gebildet wurden; jedenfalls lassen sich aus den massenspektrometrischen Daten keine Ähnlichkeiten mit den oben vorgestellten Verbindungen ableiten.

3.31. Darstellung und Charakterisierung von Pentacarbonyl- (bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)germylen)- wolfram(0)

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, konnte auf keinem der erwähnten Wege Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)germylen isoliert werden. Das schließt aber eine Bildung der Verbindung unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht aus. Vielmehr könnte eine Zersetzung des zunächst gebildeten Germylens bei der Aufarbeitung, oder, in Reaktionen bei tiefer Temperatur, während des Erwärmens des Reaktionsgemisches eintreten.

Als Abfangreagenz für reaktive zweiwertige Spezies der IV. Hauptgruppe werden häufig Pentacarbonyl-THF-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe (Cr, Mo, W) verwendet. Die Abfangreaktion gelingt dann i.a. gut, wenn die reaktiven Teilchen über hinreichende σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften verfügen. Es sind dann gute Überlappungen der Molekülorbitale von Elementen der IV. Hauptgruppe mit den d-Orbitalen der genannten Nebengruppenmetalle möglich.

Deshalb wurde versucht, Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)germylen bei tiefen Temperaturen aus 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium und Germaniumdichlorid-Dioxan darzustellen und das nicht aufgearbeitete Reaktionsgemisch ebenfalls bei tiefen Temperaturen mit Pentacarbonyl-THF-wolfram(0) gemäß nachfolgendem Reaktionsschema umzusetzen:



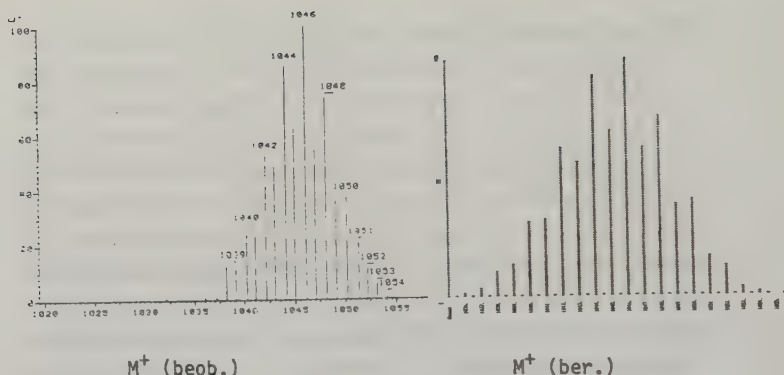
Man bereitet aus Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und Lithiumtriethylborhydrid eine Lösung von 2,4,6-Tri-tert-

butylphenylselenolithium in THF und gibt dazu bei -70°C Germaniumdichlorid-Dioxan. Bei -50°C wird dann der frisch bereitete Komplex Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram(0) zu der Lösung getropft. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Toluol extrahiert und aus Toluol/Pentan kristallisiert. Das so gewonnene orangegelbe Produkt enthält nach Auswertung der Integrale im ^1H -NMR-Spektrum noch ca. 30% Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid. Massenspektren (EI, 70 eV) zeigen auch die Bildung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german an; es wird aber auch der Molpeak der gesuchten Verbindung bei $m/e = 1046$ gefunden. Der Versuch, die Titelverbindung mit Hilfe der präparativen HPLC auf einer RP18-Säule mit den Laufmitteln n-Heptan und Acetonitril zu isolieren, führt zur Zersetzung. Nach mehrfachem Kristallisieren aus Gemischen von Pentan/Toluol (3:1) wird die Titelverbindung in analysenrein erhalten.

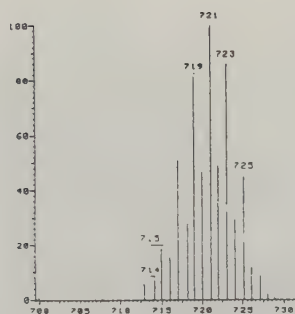
Die Verbindung ist mäßig löslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, gut löslich in Diethylether und THF und zersetzt sich am Schmelzpunkt bei 185°C .

An der Luft ist die Titelverbindung im festen Zustand beständig; bewahrt man aber Lösungen des Germylenkomplexes nicht unter Schutzgas auf, beobachtet man nach einiger Zeit Signale für Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

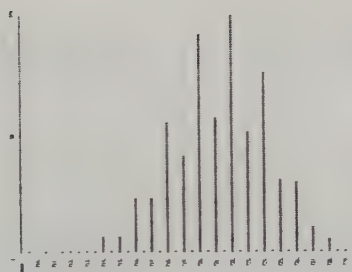
In den Massenspektren, die durch Elektronenstoßionisation erhalten werden, erscheint der Molpeak der Titelverbindung bei $m/e = 1046$ in Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung:



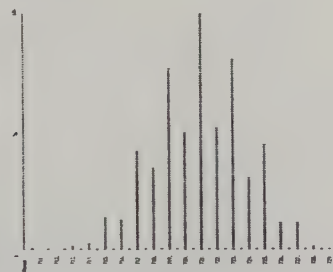
Abspaltung von einzelnen Carbonylgruppen aus dem Mutterion werden bei einer Ionisierungsenergie von 20 eV gar nicht, bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV nur mit äußerst geringer Intensität beobachtet. Davon abgesehen werden bei den unterschiedlichen, angegebenen Ionisierungsenergien identische Fragmentationen beobachtet, die sich lediglich in ihrer Intensität unterscheiden. So ist der Basispeak in den Spektren, die durch Ionisation der Verbindung mit 70 eV erhalten werden, bei $m/e = 57$, in den Spektren die durch Ionisation mit 20 eV erhalten werden, aber bei $m/e = 229$. Durch Abspaltung des Restes $W(CO)_5$ (Masse: 324) aus dem Mutterion sollte das Fragmentation des freien Germylens bei $m/e = 722$ zu beobachten sein; tatsächlich wird in den Spektren aber eine Signalgruppe bei $m/e = 721$ bei unterschiedlichen Ionisierungsenergien, unterschiedlichen Verdampfungs-temperaturen und Variation der Aufheizrate der Probe gefunden; ein Vergleich der Isotopenverteilung bei $m/e = 721$ mit den berechneten Isotopenverteilungen für Teilchen der Zusammensetzung $(ArSe)_2Ge$ und $ArSeGeW(CO)_5$ zeigt dann auch, daß tatsächlich ein Fragment mit der Zusammensetzung $ArSe$ (Masse: 325) aus dem Mutterion abgepalten wird:



$m/e = 721$ (beob.)



$(\text{ArSe})_2\text{Ge}$ (ber.)



ArSeGeW(CO)_5 (ber.)

Im folgenden wird das Fragmentierungsschema für



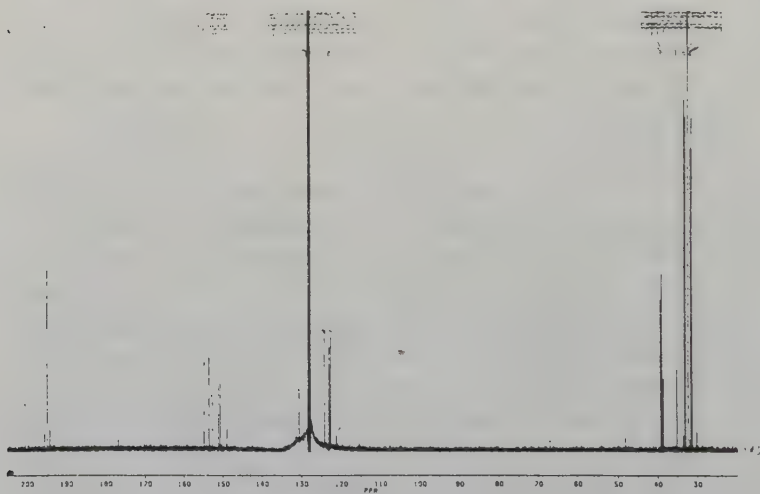
aus einem Massenspektrum, das mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV erhalten wurde, wiedergegeben. Aus dem Mutterion werden fünf Carbonylgruppen abgespalten; das resultierende Ion bei $m/e = 906$ und ein daraus entstandenes Fragment bei $m/e = 850$ ($906-56$) werden aber nur mit sehr geringer Intensität beobachtet. Die Fragmentierung erfolgt hauptsächlich durch Abspaltung von ArSe ; das dabei gebildete Fragmention bei $m/e = 721$ spaltet sukzessive Carbonyl- bzw. tert-Butylgruppen ab; dabei läßt sich in einzelnen Fällen nicht ent-

Wird die Substanz "chemisch" mit Isobutan ionisiert, so erscheint als Peak mit der höchsten Massenzahl das Fragment ArSeGeW(CO)_5 (rel. Inten.: 76%) im Massenspektrum. Der Molpeak bei $m/e = 1046$ ist in diesem Fall nicht zu beobachten. Das Fragment $721 - 56$ wird mit einer relativen Intensität von 36% registriert. Basispeak ist 245.

Im IR-Spektrum sind aufgrund der Lokalsymmetrie C_{4v} an der Metallcarbonyleinheit drei IR-aktive (C-O)-Schwingungen zu erwarten. Im Zusammenhang mit dem π -Akzeptorvermögen im Sinne einer Metall-Germaniumrückbindung ist die Lage der A_1 -Bande bei größter Wellenzahl von Bedeutung. Für Pentacarbonyl(bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)germylen)wolfram(0) wird diese Bande bei 2071 cm^{-1} beobachtet. Demnach ist der Germylenligand als guter π -Akzeptor zu betrachten (in $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2$ THF, in dem die Chlorsubstituenten die π -Akzeptorfähigkeit erhöhen, wird diese Bande bei 2075 cm^{-1} beobachtet⁽⁶⁹⁾).

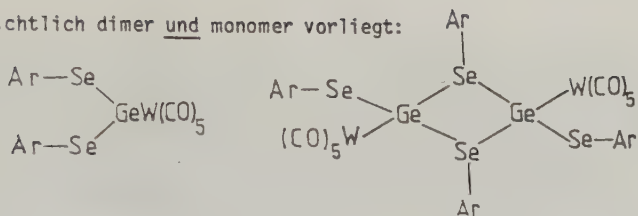
Das Verhalten der Substanz in Lösung scheint relativ kompliziert zu sein. Jedenfalls ist eine einfache Zuordnung der Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, aufgenommen auf einem 80 MHz-Gerät, nicht ohne weiteres möglich. Das Verhältnis der Integrale der Signale im aromatischen Bereich zu den Signalen im aliphatischen Bereich ist 4:54. Im aromatischen Bereich erscheinen Signale bei 7.56 ppm und 7.59 ppm; diese Aufspaltung ist aber zu gering, um das Verhältnis der Signalintegrale zueinander bestimmen zu können. Im aliphatischen Bereich sind fünf Signale zwischen 1.2 ppm und 1.8 ppm zu beobachten, deren relative Intensitäten aufgrund der geringen Verschiebungsdifferenzen sich aber ebenfalls nicht genau bestimmen lassen.

Wegen der höheren Signaldispersion von ^{13}C -Kernen sollte in den ^{13}C -NMR-Spektren eine einfachere Zuordnung der Signale möglich sein. Da aber der Germylenkomplex in Benzol- d_6 nur mäßig löslich ist und zusätzlich in Lösung ein relativ kompliziertes Verhalten zeigt, konnten befriedigende Spektren auf dem WP80-Gerät von Bruker in der zur Verfügung stehenden Meßzeit nicht erhalten werden. Eine Probe der Substanz wurde daher an einem Hochfeld-NMR-Gerät (360 MHz, entspricht 90 MHz für ^{13}C) an der Universität Bremen vermessen. In der Abbildung ist das erhaltene ^{13}C -NMR-Spektrum wiedergegeben:



Das NMR-Spektrum zeigt, daß die Substanz in Lösung offen-

sichtlich dimer und monomer vorliegt:



Es werden stets paarweise intensitätsgleiche Signale für die Arylseleno-Gruppen der dimeren Spezies registriert. Vermutlich handelt es sich dabei um Signale für

- die Arylringe, die an die Brücken-Selenatome gebunden sind und
- die Arylringe, die an die endständigen Selenatome gebunden sind.

Davon getrennt werden Signale für den monomeren Komplex registriert. Die Carbonylkohlenstoffatome zeigen nur eine Absorption bei 194 ppm (cis-CO) und 200.45 ppm (trans-CO). Die $^1J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W})$ -Kopplungskonstante der cis-ständigen CO-Gruppen beträgt 123.23 Hz. Offensichtlich ist die elektronische Abschirmung durch das Wolframatom so groß, daß sich die Änderungen am Bindungszustand des Germylens nicht an einer signifikanten Verschiebung der Carbonyl-Kohlenstoffatome bemerkbar macht. So liegen z.B. die Absorptionen unterschiedlichster Carbenkomplexe $\text{R}_2\text{CW(CO)}_5$ im Bereich von 197 ppm - 199 ppm⁽⁷⁰⁾.

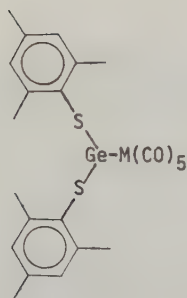
Rotationsbehinderungen sollten hier auszuschließen sein, da im ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ die Signale der beiden Arylringe bei gleichen Werten der chemischen Verschiebung erscheinen und so ein einfaches Spektrum erhalten wird.

Zusätzlich wurde ein DEPT-Spektrum (DEPT = Distortionless Enhancement by Polarization Transfer⁽⁷¹⁾) aufgenommen. Mit Hilfe dieser Technik werden Spektren erzeugt, die nur Signale von primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffato-

men zeigen. Durch Vergleich des DEPT-Spektrums mit dem "normalen" ^1H -breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich dann Kohlenstoffatome ohne C-H-Bindung eindeutig zuordnen. Mit dieser Hilfe und den beobachteten Intensitäten werden die registrierten Signale folgendermaßen zugeordnet:

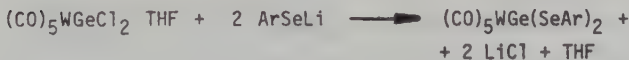
ppm	Zuordnung	ppm	Zuordnung
200.45	trans-CO	39.23	ortho-CMe ₃ dimer
194.83	cis-CO	38.91	ortho-CMe ₃ dimer
$^1J(^{13}\text{C}, ^{183}\text{W}): 123.23 \text{ Hz}$		38.54	ortho-CMe ₃ monomer
154.71	ortho-C _{Ar} dimer	35.14	para-CMe ₃ dimer
153.45	ortho-C _{Ar} dimer	35.07	para-CMe ₃ dimer
152.59	ortho-C _{Ar} monomer	35.0	para-CMe ₃ monomer
151.08	para-C _{Ar} dimer	33.14	ortho-CH ₃ dimer
150.64	para-C _{Ar} dimer	32.91	ortho-CH ₃ dimer
148.84	para-C _{Ar} monomer	31.19	ortho-CH ₃ monomer
130.54	ipso-C _{Ar} dimer	31.56	para-CH ₃ dimer
123.03	ipso-C _{Ar} dimer	31.29	para-CH ₃ dimer
121.15	ipso-C _{Ar} monomer	31.52	para-CH ₃ monomer
124.16	meta-C _{Ar} dimer		
122.64	meta-C _{Ar} dimer		
122.98	meta-C _{Ar} monomer		

Im Jahre 1978 wurden von Jutzi und Huttner et al verschiedene Dithio-germylenkomplexe beschrieben, unter anderem die Pentacarbonylkomplexe von Chrom und Wolfram mit Di(mesitylthio)germylen⁽⁷²⁾. Der Chromkomplex wurde auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Verbindung ist im festen Zustand monomer. Auch in Lösung werden einfache ^1H -NMR-Spektren erhalten.



In den Massenspektren beider Komplexe (mit Cr und W) wird beobachtet, daß aus dem Mutterion Schwefel abgespalten wird; diese Art der Fragmentierung, also Verlust eines Selenatoms aus dem Molekölion, zeigt die hier vorgestellte Titelverbindung nicht.

Der Versuch, Pentacarbonyl(bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)germylen)wolfram(0) durch nukleophile Substitutionsreaktion an komplexgebundenem Germaniumdichlorid-Dioxan mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium darzustellen, gelingt nicht:

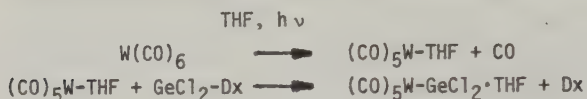


Über die Ergebnisse wird im Folgenden berichtet.

3.32. Darstellung von Pentacarbonyl(dichlor(tetrahydrofuran)germylen)wolfram(0)

Die Synthese von Pentacarbonyl(dichlor(tetrahydrofuran)wolf-

ram(0) gelingt leicht durch Umsetzung von Pentacarbonyl-(tetrahydrofuran)wolfram(0) mit Germaniumdichlorid-Dioxan:



Es wird zunächst in einer Photoapparatur mit einer Quecksilbermitteldrucklampe der Wolfram(tetrahydrofuran)-komplex erzeugt, der nach erfolgter Bestrahlung zu Germaniumdichlorid-Dioxan gegeben wird (indirekte Methode). Kristallisation aus Toluol/Pentan liefert die reine Titelverbindung.

Im IR-Spektrum (Nujolverreibung) werden im Carbonylbereich Banden bei $2075\text{ cm}^{-1}(\text{m})$, $1980\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ und $1950\text{ cm}^{-1}(\text{ss})$ und $1905\text{ cm}^{-1}(\text{sh})$ beobachtet.

3.33. Umsetzung von Pentacarbonyl(dichlor(tetrahydrofuran)-germylen)wolfram(0) mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium

Eine Lösung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium in THF wird bei -70°C mit einer Lösung des Wolframkomplexes in THF versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstandes mit Toluol fällt aus Toluol ein braunroter, amorpher Feststoff aus, der im IR-Spektrum im Carbonylbereich oberhalb von 2000 cm^{-1} vier Banden zeigt. Ein Massenspektrum zeigt die Bildung von Bis(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)diselenid und Dichlor(bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german an. Daneben werden auch Fragmente höherer Massenzahlen bei 909 und 1013 registriert, die nicht zugeordnet werden können. Der Molpeak der gesuchten Verbindung $(\text{CO})_5\text{WGe}(\text{SeAr})_2$ wird nicht beobachtet; allerdings er-

scheint im Massenspektrum mit schwacher Intensität ein Signal bei $m/e = 721$, das aus der gesuchten Verbindung stammen könnte. Durch Kristallisation war das komplexe Reaktionsgemisch aber nicht weiter trennbar.

Neben den Versuchen zur Darstellung von Germylenen, die in α -Position mit dem Heteroatom Selen substituiert sind, wurden auch Reaktionen durchgeführt, in denen 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium mit Element(II)halogeniden der IV. Hauptgruppe umgesetzt wurden. Diese Reaktionen sollten zu Verbindungen führen, in denen der Substituent 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl über eine Kohlenstoff-Metall-Bindung direkt an das Element der IV. Hauptgruppe gebunden ist. Über die Ergebnisse wird im Folgenden berichtet.

3.34. Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen

Über die Darstellung von Germaniumverbindungen, die eine oder zwei 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten direkt an das Element gebunden enthalten, wurde meines Wissens nach bislang nicht in der Literatur berichtet. Entsprechende Siliciumverbindungen wurden von M. Weidenbruch und K. Kramer aus 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium und Siliciumtetrafluorid erhalten⁽⁴²⁾:



Die große sterische Überladung in Difluor(bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl))silan deutet sich zum Beispiel in recht komplizierten ¹H-NMR-Spektren an, in denen die ortho-tert-Butylgruppen zwei Signale im Verhältnis 1:5 (6H:30H) zeigen.

Zuckermann et al berichteten über die Bildung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)stannylen bei der Reaktion von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium mit Zinndichlorid:

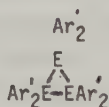


Das Produkt wurde anhand von Mößbauer- und Massenspektren identifiziert, konnte aber nicht vollständig von Nebenprodukten befreit werden, die kein Zinn enthalten⁽⁷³⁾.

Im Arbeitskreis von M. Weidenbruch konnte kürzlich Dichlor-(bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl))stannan bei der Umsetzung von Zinntetrachlorid mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium rein isoliert werden⁽⁷⁴⁾:



In der Literatur wurde bereits über eine Reihe von aromatisch substituierten, homonuklearen Dreiringssystemen der Elemente Silicium, Germanium und Zinn berichtet;



eine Auswahl ist in Kapitel 1. dieser Arbeit zusammengefaßt. Zur Stabilisierung dieser Ringsysteme ist es notwendig, daß die Aromaten in ortho-Position substituiert sind. Als Substituenten enthalten die Phenylringe Methyl-, Ethyl- oder Isopropylgruppen. Auffallend ist, daß bislang noch keine Verbindungen dieses Typs beschrieben sind, deren aromatische Ringe in ortho-Position tert-Butylgruppen enthalten.

Setzt man 2,4,6-Tri-tert-butyllithium bei -70^0 C in Toluol mit festem Germaniumdichlorid-Dioxan um, so färbt sich die Lösung spontan intensiv rot:



Läßt man das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur erwärmen, so ist die Lösung nach einem Tag nahezu vollständig entfärbt; bei Luftzutritt entfärbt sich die rote Lösung sofort. Die ursprüngliche Färbung der Lösung bleibt aber erhalten, wenn man bei allen im Folgenden beschriebenen Operationen darauf achtet, daß die Temperatur nicht über -10^0 C ansteigt. Man läßt nach Zugabe des Germaniumdichlorids zu 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium bei -70^0 C rühren, zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei $-30^0 \text{ C} - -10^0$

C ab und extrahiert den roten Rückstand mehrmals mit Petrol-
ether vom Siedebereich 40/60. Nach mehrmaliger Kristallisa-
tion aus PE 40/60 erhält man das orangerote Produkt in
analysenreiner Form.

Die NMR-Spektren der Verbindung sind überraschend einfach
(zur Aufnahme wurden die Proben in abgeschmolzenen NMR-
Röhrchen kurzzeitig auf Zimmertemperatur erwärmt und an-
schließend wieder abgekühlt; auch nach mehreren Wochen
wurden so wieder identische Spektren erhalten).

Im ^1H -NMR-Spektrum treten die aromatischen Protonen bei 7.37
ppm (4H) in Resonanz. Die Signale der aliphatischen Protonen
liegen außerordentlich dicht zusammen: 1.32 ppm und 1.29
ppm, was eine exakte Auswertung der Integrale schwierig
macht. Aufgrund der größeren Intensität und der, bei einer
Spreizung des Spektrums sichtbaren größeren Linienbreite des
Signals bei 1.29 ppm wird diese Absorptionslinie den ortho-
tert-Butylgruppen zugeordnet. Die Integrale der Signale von
aromatischen und aliphatischen Protonen verhalten sich wie
4:54.

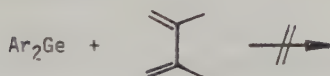
Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt keine Aufspaltung von Sig-
nalgruppen; es werden alle Signale einfach beobachtet und
aufgrund ihrer Intensität folgendermaßen zugeordnet: 34.40
ppm (primäre C-Atome der para-tert-Butylgruppen); 34.11 ppm
(primäre C-Atome der ortho-tert-Butylgruppen); 34.63 ppm und
39.17 ppm (quartäre C-Atome der para- bzw. ortho-tert-Butyl-
gruppen); 122.38 ppm (meta-C-Atome der aromatischen Ringe);
150.22 ppm und 158.37 ppm (para- bzw. ortho-C-Atome der
aromatischen Ringe). Die ipso-Kohlenstoffatome werden nicht
beobachtet.

Zur Aufnahme eines Massenspektrums wurde die Substanz unter
Schutzgas abgefüllt. Beobachtet wurde allerdings ein Massen-
spektrum, das exakt identisch ist mit dem der Substanz, die
in 3.38. beschrieben ist, einem Folgeprodukt des Germylens

bei höheren Temperaturen. Offensichtlich wurde das Germylen während der Probenvorbereitung oder während des Verdampfens thermisch zersetzt.

3.35. Versuchte Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylgermylen mit 2,3-Dimethylbutadien

Um die Bildung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen in der oben beschriebenen Reaktion auch chemisch zu belegen, wurde versucht, die Verbindung mit 2,3-Dimethylbutadien abzufangen:



Dazu wurde bei -70^0 C in die intensiv rot gefärbt Lösung von 3.34. 2,3-Dimethylbutadien getropft. Da sich das Reaktionsgemisch nicht spontan entfärbte, wurde die Temperatur langsam erhöht. Eine vollständige Entfärbung war erst nach 15 - 16 Stunden bei Zimmertemperatur zu beobachten. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnte im zurückbleibenden schwach gelben Feststoff weder massenspektrometrisch noch ^1H -NMR-spektroskopisch das gesuchte 1+4 Additionsprodukt nachgewiesen werden.

3.36. Additionsreaktion von elementarem Schwefel an Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen

Da mit 2,3-Dimethylbutadien keine Abfangreaktion des Germylens zu beobachten war, wurde versucht, die Verbindung mit elementarem Schwefel zur Reaktion zu bringen.

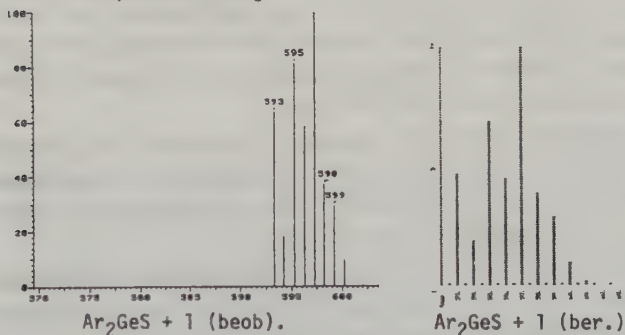
Dazu wird in eine auf -70°C gekühlte Lösung des Germylens in Toluol portionsweise elementarer Schwefel gegeben. Läßt man die Reaktionslösung langsam erwärmen, so ist sie bei etwa 0°C hellgelb gefärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Extraktion des Rückstands mit PE 40/60 erhält man nach mehrmaliger Kristallisation oder nach einer HPLC-Trennung mit dem Eluenten PE 40/60 an einer Polygosil-Säule eine Verbindung der Zusammensetzung Ar_2GeS in analysenreiner Form:



Gibt man elementaren Schwefel zu einer "gealterten" Lösung der Umsetzung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium mit Germaniumdichlorid-Dioxan (d.h. zu einer bereits bei Zimmertemperatur entfärbten Lösung dieser Umsetzung) so wird keine Reaktion mit Schwefel beobachtet. Die Spektren sind identisch mit denen, die ohne Zugabe von Schwefel erhalten werden (s. 3.38.)

Die Verbindung ist gut löslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und in Ethern. Sie ist in festem Zustand an der Luft stabil. Aus benzolischen Lösungen, die nicht unter Schutzgas aufbewahrt werden, fällt aber nach etwa einer Woche ein schwerlöslicher Niederschlag aus. In Lösung läßt sich dann nur noch 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachweisen.

In den Massenspektren der Verbindung, in denen die Ionisation durch Elektronenstoß oder dem Stoßgas NH_3 erfolgt, wird der Molpeak der gesuchten Verbindung nicht beobachtet. Wird als Stoßgas aber Isobutan verwendet, so erhält man als Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen bei $m/e = 597$ den $M^+ + 1$ -Peak der gesuchten Verbindung mit der korrekten Isotopenverteilung:

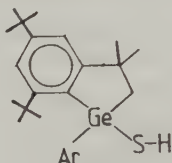


Allerdings ist dieses Signal mit 4% relativ intensitäts-schwach. Als Fragmente werden lediglich 563 (100%, $597 - \text{H}_2\text{S}$) und 351 (2%, $M^+ - 245$) beobachtet. Das Spektrum wird also von dem Fragment $\text{Ar}_2\text{Ge} - 1$ dominiert.

In Massenspektren, in denen die Verbindung durch Elektronenstoß ionisiert wird (70 eV), wird der Molpeak nicht beobachtet. Stattdessen erscheint ein Fragment bei $m/e = 563$ (7%, $M^+ - \text{HS}$) und als Basispeak eine Signalgruppe bei $m/e = 351$ (100%, $M^+ - 245(\text{Ar})$). Zusätzlich wird ein Signal bei $m/e = 547$ registriert, das durch Abspaltung von Methan aus dem Fragment bei $m/e = 563$ gebildet werden könnte.

Die Abspaltung von HS (EI) bzw. H_2S (CI, Isobutan) aus dem Molekölion deutet bereits auf das Vorliegen einer Thiol-Gruppe in der Verbindung Ar_2GeS hin. Dafür ist es aber notwendig, daß eine tert-Butylgruppe der aromatischen Ringe

gespalten wird; eine denkbare Struktur ist dann folgende:



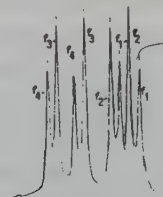
Einen chemischen Hinweis auf das Vorliegen einer Thiol-Gruppe erhält man durch Umsetzung mit Bleiacetat: dabei wird zunächst ein gelber Niederschlag gebildet, der beim Erwärmen in schwarzes Bleisulfid übergeht.

Im IR-Spektrum der Verbindung wird keine Bande im typischen Bereich für (S-H) (ca. 2500 cm^{-1}) gefunden. Diese Banden sind aber auch in einfachen Thiolen wie Propanthiol, Butanthiol oder Benzylthiol sehr schwach.

Eine Struktur, wie sie in der oberen Abbildung vorgeschlagen wurde, sollte sehr komplexe NMR-Spektren liefern. Die beobachteten Spektren werden im Folgenden diskutiert.

3.36.1 1D-NMR-Spektrum des Additionsprodukts

Im ^1H -NMR-Spektrum (Lösungsmittel, interner Standard: Benzol- d_6) erscheinen im Bereich zwischen 7.31 ppm und 7.55 ppm acht Linien, die bei einer Dehnung dieses Bereichs das typische Muster von AB-Systemen zeigen:



Aus den beobachteten chemischen Verschiebungen der Resonanz-

Linien lassen sich die $^4J(A,B)$ -Kopplungskonstanten leicht bestimmen:

$$a) 2.2 \text{ Hz} \quad (f_1 - f_2 = f_3 - f_4)$$

$$b) 1.8 \text{ Hz} \quad (f_{1'} - f_{2'} = f_{3'} - f_{4'})$$

Aus den beobachteten Linienfrequenzen errechnet man für den Unterschied der chemischen Verschiebung der AB-Systeme nach

$$\nu_{\delta} = \sqrt{(f_2 - f_3) * (f_1 - f_4)}$$

für das AB-System mit der Kopplungskonstanten 2.2 Hz (a) einen Wert von 0.139 ppm; für das AB-System mit der Kopplungskonstanten 1.8 Hz (b) erhält man danach 0.159 ppm.

Definiert man als Zentrum des Spektrums den Mittelpunkt zwischen den Linien f_1 und f_4 ($f_{1'}$ und $f_{4'}$ bzw. f_2 und f_3 ($f_{2'}$ und $f_{3'}$)), so ergeben sich für die chemischen Verschiebungen der Protonen A und B (bzw. A' und B') folgende Beziehungen:

$$\nu_A = Z - 1/2 \nu_{\delta} \quad \text{und} \quad \nu_B = Z + 1/2 \nu_{\delta}$$

Daraus erhält man für das AB-System (a):

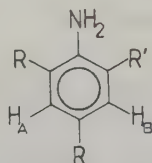
$$\delta_A = 7.32 \text{ ppm} \quad \text{und} \quad \delta_B = 7.46 \text{ ppm}$$

und entsprechend für das AB-System (b):

$$\delta_{A'} = 7.37 \text{ ppm} \quad \text{und} \quad \delta_{B'} = 7.53 \text{ ppm}.$$

Für beide AB-Systeme ist das Verhältnis J/ν_{δ} etwa 1:6. Im Spektrum wird das für dieses Verhältnis typische Muster beobachtet.

Dieser Spektrentyp ist für die vorgeschlagene Struktur zu erwarten: einer der aromatischen Ringe ist unsymmetrisch substituiert; die Protonen in meta-Stellung sind damit weder chemisch noch magnetisch äquivalent und sollten daher in der beobachteten Weise aufspalten, also eines der AB-Systeme liefern. So sind z.B. auch die aromatischen Protonen von unsymmetrisch substituierten Anilinen des Typs



stets deutlich als AB-System zu erkennen. Der zweite aromatische Ring in der Titelverbindung ist wegen der konformativen Unbeweglichkeit des ersten Ringes ebenfalls in der Rotation um die ipso-Kohlenstoff-Germaniumbindung gehindert, wie bei Betrachtung von Molekülmodellen leicht zu sehen ist. Der zweite Ring ist also "eingefroren" und zeigt das für diese Systeme typische AB-System (verg. dynamische NMR-Spektren von ArS-SAr , ArSe-SeAr ⁽³⁰⁾ oder N-Methyl-2,4,6-tri-nitroanilin⁽⁷⁵⁾).

Auch die beobachteten Signale im aliphatischen Bereich lassen sich in volle Übereinstimmung mit dem oben gemachten Strukturvorschlag bringen. Es werden fünf Signale für die nicht veränderten tert-Butylgruppen gefunden. Die Integrale von vier dieser Signale zeigen 9 Wasserstoffatome an, eines 12. hier fallen offensichtlich das Signal einer tert-Butylgruppe und einer Methylgruppe zusammen; dies wird, wie später gezeigt, durch 2D-NMR-Spektren bestätigt. Ein Signal zeigt eine Methylgruppe an (1.6 ppm, 3H). Bei 2.05 ppm wird

ein AB-System beobachtet (Integral: 2H), das den Protonen der CH₂-Gruppe im cyclometallierten Ring zugeordnet wird. Bei 0.5 ppm wird ein Signal mit dem Integral für ein Wasserstoffatom gefunden, das von dem Proton an der Thiol-Gruppe hervorgerufen wird. Dieses Proton sollte leicht in protischen Lösungsmittel ausgetauscht werden; tatsächlich beobachtet man bei Zusatz von Methanol zuerst eine Verbreiterung des Signals. Gibt man zu der benzolischen Lösung einige Tropfen CD₃OD, so verschwindet dieses Signal wegen des H/D-Austausches vollständig.

Im ¹³C-NMR-Spektrum werden alle für eine solche Struktur zu erwartenden Signale gefunden; für einige der Signale ist eine exakte Zuordnung aber erst mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren zu erreichen. Im aromatischen Bereich werden zwischen 150 ppm und 160 ppm sechs Signale registriert, die von den para- bzw. ortho-Kohlenstoffatomen der aromatischen Ringe hervorgerufen werden. Die meta-Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe treten zwischen 120 ppm und 124.9 ppm in Resonanz (vier Signale). Im Bereich der aliphatischen Protonen werden zwischen 31.2 ppm und 34 ppm für die fünf intakten tert-Butylgruppen je ein Signal registriert. Die Zuordnung der anderen beobachteten Signale für die Methyl-C-Atome, Methylen-C-Atome und quartären C-Atome im aliphatischen Bereich wird erst mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren möglich. Da es sich hierbei um relativ neue und moderne Methoden der NMR-Spektroskopie handelt (das erste zweidimensionale NMR-Spektrum wurde 1976 aufgenommen; die Methoden werden aber erst seit etwa 1979/80 durch den Einsatz von Computern in verstärktem Maß genutzt und haben heute eine zentrale Bedeutung bei der Strukturaufklärung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erlangt), werden im Folgenden auch einige Erläuterungen zu diesen neuen Techniken gegeben.

3.36.2. 2D-NMR-Spektren des Additionsproduktes

Um Beziehungen zwischen den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der gefundenen Verbindung erkennen und damit Aussagen über die Struktur machen zu können, wurden zwei verschiedene 2D-NMR-Spektren aufgenommen. Dafür wurden Methoden der skalaren Korrelationsspektroskopie gewählt. Darunter versteht man Meßtechniken, mit denen skalar gekoppelte Kernpaare A,X erkannt werden. Im zweidimensionalen NMR-Spektrum treten dann sogenannte Kreuzsignale (Crosspeaks) mit den Koordinaten δ_A , δ_X auf, die eine Verknüpfung bzw. Korrelation zwischen den betreffenden Resonanzfrequenzen anzeigen. Man spricht von homonuklearer Korrelation, wenn es sich bei den Kernen A und X um Nuklide der gleichen Art handelt, z.B. ^1H , ^{11}B oder ^{31}P . Eine heteronukleare Korrelation liegt dann vor, wenn Resonanzfrequenzen verschiedener Nuklide, z.B. ^1H und ^{13}C oder ^1H und ^{29}Si in Beziehung gesetzt werden. Für beide Verfahren (homonukleare und heteronukleare Verschiebungskorrelation) ist die Abkürzung COSY (COrelated Spectroscopy) gebräuchlich. Es ist auch die Bezeichnung δ, δ -Spektroskopie üblich, wenn man zusätzlich das jeweilige Kernpaar des betreffenden Experiments voranstellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene ^1H , ^{13}C - δ, δ -Spektren der Titelverbindung aufgenommen.

Die skalare Korrelationsspektroskopie bildet das Kernstück der neuen zweidimensionalen Techniken (dazu zählen noch Methoden der sogenannten J, δ -Spektroskopie, auf die hier nicht näher eingegangen wird), da die Grundlage jeder Spektrenauswertung die gesicherte Zuordnung der spektralen Parameter, besonders der Resonanzfrequenzen sein muß. Zweidimensionale Meßtechniken haben den Vorteil, experimentell unabhängige Methoden zu sein; man ist nicht auf Inkrementrechnungen oder ähnliche Analogieschlüsse angewiesen. Klassisch-

es Instrument mit der gezielten Aufhebung von Spin-Spin-Kopplungen zur Erkennung homo- und heteronuklearer Kernpaare war bisher die selektive Doppelresonanz. Zu diesen Techniken zählt z.B. INDOCR. Zweidimensionale Techniken bieten den Vorteil, daß mit einem Experiment alle koppelnden Kernpaare erfaßt werden. Der gesamte Meßbedarf für das an sich zeitaufwendige 2D-Experiment kann dann nur wenig größer oder sogar geringer sein als eine Folge selektiver 1D-Doppelresonanzexperimente. Außerdem ist die Auswertung zweidimensionaler Spektren einfacher und i.a. für Fehldeutungen weniger anfällig. Zudem werden im heteronuklearen Experiment (z.B. ^1H , ^{13}C) eng benachbarte Signale einer Kernsorte (^1H) aufgrund der größeren Signaldispersion der anderen Kernsorte (^{13}C) leichter zugeordnet.

In ^1H , ^{13}C -6,6-Spektren kann eine Selektion bestimmter Kernpaare über den Betrag der Kopplung erfolgen. So kann man entweder Korrelation zwischen Kernpaaren mit Kopplungen über eine Bindung oder alternativ über zwei und drei Bindungen herstellen:



Beide Techniken wurden im Rahmen dieser Arbeit benutzt. Im zweiten Fall (Kopplung über zwei oder drei Bindungen) wurde eine von H. Kessler et al entwickelte Methode angewendet: H,C-COLOG (COrrrelation specreoscopy via LOng range Couplings)⁽⁷⁶⁾; das Verfahren ist empfindlicher als frühere Methoden zur Erkennung von Fernkopplungen.

^1H , ^{13}C - δ , δ -Korrelationsspektren über ^1J -Kopplungen

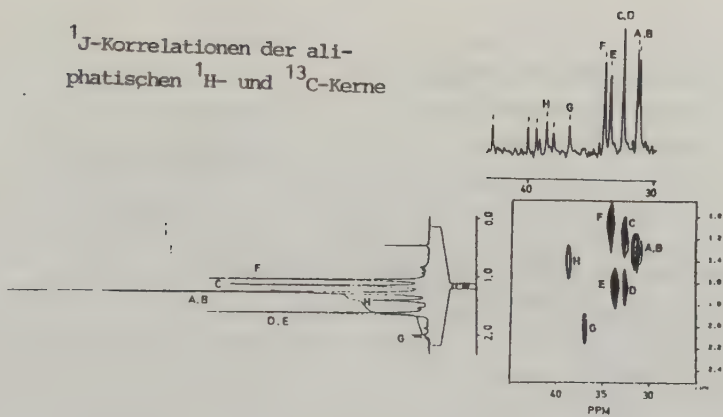
Abbildungen der 2D-Spektren, zusammen mit den 1D-Spektren der Verbindung, sind auf den nächsten beiden Seiten wiedergegeben. Da die Maßstäbe der ppm-Skalen der 2D-Spektren nicht mit denen der 1D-Spektren übereinstimmen, sind zur besseren Übersicht Signale in den 1D-Spektren und das dazugehörige Signal im 2D-Spektrum durch gleiche Buchstaben gekennzeichnet.

Zunächst soll auf das 2D-NMR-Spektrum näher eingegangen werden, bei dem der Polarisationstransfer von Wasserstoff auf Kohlenstoff über die ^1J -Kopplungen realisiert wurde. Hierbei wurde auf Kopplungskonstanten von etwa 140 Hz optimiert. Somit werden nur ^{13}C -Kerne angeregt, die direkt an mindestens ein Wasserstoffatom gebunden sind; quartäre ^{13}C -Kerne werden hier nicht beobachtet.

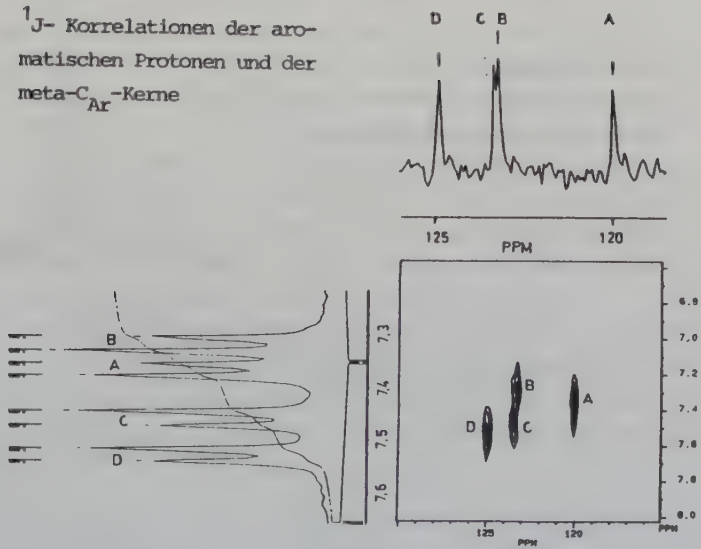
Die tert-Butylgruppe, die im ^1H -NMR-Spektrum bei 1.08 ppm absorbiert, korreliert mit den ^{13}C -Kernen, die bei 33.97 ppm in Resonanz treten. Die tert-Butylgruppe bei 1.18 ppm korreliert mit dem Signal bei 32.50 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum; dieses Signal besitzt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine etwas größere Intensität als die anderen, für tert-Butylgruppen beobachteten Signale; tatsächlich erscheint bei 32.50 ppm ebenfalls das ^{13}C -Signal einer Methylgruppe, deren Protonen im ^1H -NMR-Spektrum mit dem Signal einer weiteren tert-Butylgruppe bei 1.64 ppm (Integral: 12H !) zusammenfällt. Aus dem 2D-NMR-Spektrum erkennt man, daß die Protonen dieser tert-Butylgruppe mit dem Signal bei 33.53 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum korrelieren. Mit Hilfe des 2D-NMR-Spektrums ist es also möglich, das nicht aufgelöste Signal im ^1H -NMR-Spektrum bei 1.64 ppm und das nicht aufgelöste Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 32.50 ppm zu trennen. Zwei weitere tert-Butylgruppen, deren Signale im ^1H -NMR-Spektrum eine relativ kleine Diffe-

H,C-COSY

¹J-Korrelationen der aliphatischen ¹H- und ¹³C-Kerne

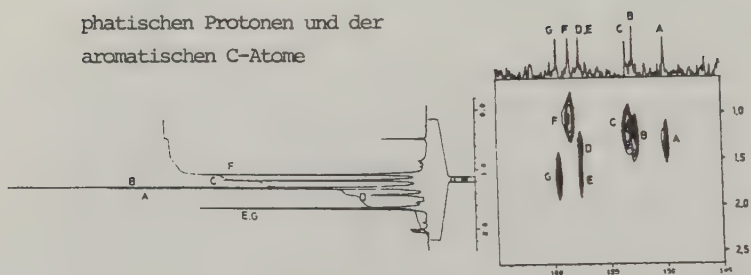


¹J- Korrelationen der aromatischen Protonen und der meta-C_{Ar}-Kerne

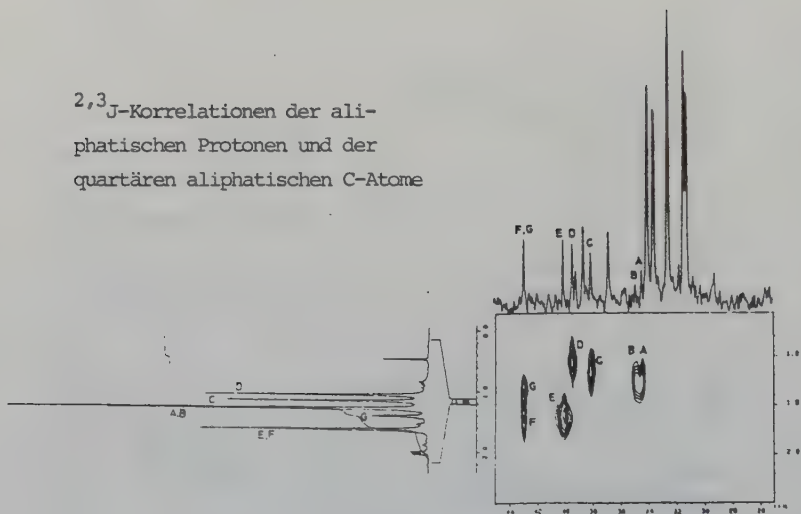


H,C-COLOC

$2,3J$ -Korrelationen der aliphatischen Protonen und der aromatischen C-Atome



$2,3J$ -Korrelationen der aliphatischen Protonen und der quartären aliphatischen C-Atome



renz in der chemischen Verschiebung aufweisen (1.29 ppm und 1.31 ppm) korrelieren mit den ^{13}C -Kernen, deren Signale auch im ^{13}C -NMR-Spektrum dicht zusammenliegen (31.19 ppm bzw. 31.36 ppm). Eine weitere Methylgruppe, die im ^1H -NMR-Spektrum bei 1.45 ppm absorbiert, korreliert mit einem ^{13}C -Kern, dessen Signal bei 38.56 ppm erscheint; das ist eigentlich der Bereich, in dem typischerweise die quartären Kohlenstoffatome der tert-Butylgruppen absorbieren. Die Protonen der Methylengruppe bei 2.05 ppm korrelieren mit Kohlenstoffatomen, deren Signal bei 36.76 ppm erscheint, also ebenfalls in dem Bereich, in dem die quartären C-Atome der tert-Butylgruppen auftreten.

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 38.56 ppm und 36.76 ppm zur Methyl-respektive Methylengruppe wird auch durch ein ^1J -moduliertes Spektrum der Verbindung bestätigt, wäre aber allein mit diesem Spektrum nicht eindeutig gewesen. Mit Hilfe dieser Technik erscheinen die Signale primärer und tertiärer C-Atome mit positiver Phase, die Signale sekundärer und quartärer C-Atome mit negativer Phase im Spektrum. Tatsächlich zeigt in einem ^1J -modulierten Spektrum das Signal bei 38.56 ppm eine positive Phasenlage (wie auch die anderen primären C-Atome der tert-Butylgruppen), das Signal bei 36.76 ppm wird dagegen mit negativer Phase registriert. Da aber das Kohlenstoffatom, dessen Signal bei 36.76 ppm im 2D-NMR-Spektrum erscheint, eindeutig über eine Bindung mit den Protonen, die bei 2.05 ppm absorbieren, korreliert ist, kann es sich nicht um das quartäre C-Atom einer tert-Butylgruppe handeln, obwohl das Signal im typischen Bereich für diese C-Atome beobachtet wird.

Auch die Korrelation der AB-Systeme im aromatischen Bereich aus dem ^1H -NMR-Spektrum mit den beobachteten Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum für die meta-Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe wird mit Hilfe des 2D-NMR-Spektrums eindeutig

möglich. So zeigt das AB-System (a) mit $\delta_A = 7.32$ ppm und $\delta_B = 7.46$ ppm Korrelation mit den ^{13}C -Kernen bei 123.21 ppm bzw. 123,32 ppm. Die Protonen des AB-Systems (b) mit $\delta_{A'} = 7.37$ ppm und $\delta_{B'} = 7.53$ ppm korrelieren mit den ^{13}C -Kernen, deren Signale bei 119.98 ppm bzw. 124.87 ppm erscheinen. Es ist interessant, daß im Falle des AB-Systems (a) die Differenz der chemischen Verschiebung der entsprechenden ^{13}C -Kerne nur sehr gering ist (0.11 ppm), andererseits aber diese Differenz der Kohlenstoffatome für das AB-System (b) doch sehr ausgeprägt ist (4.89 ppm). Man kann vermuten, daß die große Differenz in der chemischen Verschiebung der ^{13}C -Signale eher von dem unsymmetrisch substituierten aromatischen Ringsystem hervorgerufen wird; so zeigen auch die ^{13}C -Signale von entsprechend unsymmetrisch substituierten Anilinderivaten eine große Differenz in der chemischen Verschiebung der meta-Kohlenstoffatome. Eine direkten Beweis für diese Behauptung erhält man aber auch aus den aufgenommenen COLOC-NMR-Spektren nicht, da keine $^3J(^1\text{H}_{\text{meta}}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungen beobachtet werden, die Rückschlüsse auf die Korrelation der Protonen der AB-Systeme mit bestimmten quartären C-Atomen der tert-Butylgruppen zulassen (s.u.).

H,C-COLOC-NMR-Spektren

Aus den COLOC-Spektren sind Beziehungen zwischen den aliphatischen Wasserstoffatomen und quartären Kohlenstoffatomen der tert-Butylgruppen und der aromatischen Ringe, die über zwei oder drei Bindungen miteinander verknüpft sind zu erkennen.

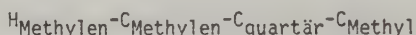
So findet man, daß die Protonen der tert-Butylgruppe, deren Signal bei 1.08 ppm im ^1H -NMR-Spektrum erscheint, mit den

quartären C-Atomen bei 39.36 ppm (aliph. C) und 158.42 ppm (aromat. C) korrelieren. Die entsprechenden Korrelationen für das Signal bei 1.18 ppm (^1H -NMR) sind: 38.02 ppm und 153.35 ppm. Die im ^1H -NMR-Spektrum relativ eng nebeneinander liegenden Signalen von zwei tert-Butylgruppen bei 1.29 ppm und 1.32 ppm korrelieren mit den quartären C-Atomen bei 34.35 ppm und 34.9 ppm (aliph. C) und 152.76 ppm und 150.02 ppm (aromat. C). Die tert-Butylgruppe, deren Signal im ^1H -NMR-Spektrum bei 1.64 ppm erscheint, korreliert mit den quartären ^{13}C -Kernen bei 40.03 ppm (aliph. C) und 159.50 ppm (aromat. C). Völlig eindeutig ist die Korrelation der Methylgruppen, deren Signale im ^1H -NMR-Spektrum bei 1.45 ppm und 1.64 ppm in Resonanz treten: beide Methylgruppen zeigen Kreuzsignale zu den ^{13}C -Kernen bei 42.84 ppm (aliph. C) und 157.50 ppm (aromat. C).

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Korrelationen zusammengestellt:

^1H	$^1\text{J}(\text{}^1\text{H}, ^{13}\text{C})$	$^2,^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, ^{13}\text{C})$	
		aliph. ^{13}C	arom. ^{13}C
1.08 (9H)	33.97	39.36	158.42
1.18 (9H)	32.50	38.02	153.35
1.29 (9H)	31.19	34.35	152.76
1.31 (9H)	31.36	34.9	150.02
1.45 (3H)	38.56	42.84	157.50
1.64 (9H)	33.53	40.03	159.50
1.64 (3H)	32.50	42.84	157.50
2.05 (2H)	36.76		
7.32 (δ_{A})	123.21		
7.37 (δ_{A})	119.98		
7.46 (δ_{B})	123.32		
7.53 (δ_{B})	124.87		

Eine Korrelation der Protonen der Methylengruppe mit den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen im cyclometallierten Ring wird nicht beobachtet. Das Spektrum wurde für Kopplungen von 4-5 Hz optimiert; für Kopplungen, die kleiner als etwa 3 Hz sind, werden keine Beziehungen mehr gefunden. Nimmt man an, daß der Germolanring konformativ starr ist, dann sind auch die Diederwinkel zwischen den Atomen



fest. Anhand eines Molekülmodells der Verbindung kann man für die Diederwinkel Werte von etwa 60° - 120° grob abschätzen. Lediglich ein Diederwinkel weist einen Wert von etwa 180° auf. Die Karplusfunktion sagt aber bei $^3J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungen für Winkel zwischen etwa 50° und 120° Kopplungskonstanten voraus, die kleiner als 2.5 Hz sind⁽⁷⁷⁾. Damit wären die Signale nicht mehr beobachtbar. Allerdings sind 3J -Kopplungen bei Diederwinkeln von 180° im Bereich von 6 - 8 Hz und sollten daher im COLOC-Experiment beobachtbar sein. Ist der heterocyclische Fünfring aber beweglich, so daß z.B. Konformationen mit verschiedenen Bootformen rasch ineinander umgewandelt werden, können die Beträge der Kopplungskonstanten im Mittel so klein werden, daß eine Beobachtung von Kreuzsignalen im COLOC-Experiment, ausgeführt auf einem 80 MHz-Gerät, in der zur Verfügung stehenden Meßzeit nicht möglich ist; tatsächlich findet man ein schwaches Kreuzsignal bei 2.05 ppm/42.87 ppm, das sich aber nicht deutlich von Rauschsignalen abhebt und daher nicht eindeutig zuzuordnen ist. Da aber das CH_2 -Fragment eindeutig durch die diastereotopie Aufspaltung der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum und das 1J -modulierte ^{13}C -NMR-Spektrum und das einfache 2D-COSY-Spektrum nachgewiesen ist, andererseits keine CH_2 -S-H - Kopplungen zu beobachten sind, die dann auftreten müssen,

wenn die Methylengruppe nicht Bestandteil des cyclometallierten Ringes wäre, zusätzlich auch eine diastereotope Aufspaltung der Methylgruppen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet wird, kann der oben gemachte Strukturvorschlag als gesichert angesehen werden.

Eine weitere Zuordnung von Signalen ist noch mit Hilfe von Analogieschlüssen möglich; die Protonen und die Kohlenstoffatome der para-tert-Butylgruppen sollten von der Konformation des Moleküls am wenigsten beeinflusst sein. Tatsächlich findet man Korrelation der im ^1H -NMR-Spektrum relativ dicht zusammenliegenden Signale bei 1.29 ppm und 1.32 ppm zu den quartären C-Atomen bei 34.35 ppm bzw. 34.39 ppm (aliph. C) und 152.76 ppm bzw. 150.02 ppm (aromat. C) und zu den primären C-Atomen bei 31.19 ppm resp. 31.36 ppm. Das ist der Bereich, in dem auch die anderen, den 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten enthaltenden Moleküle, die in dieser Arbeit untersucht wurden, Resonanzfrequenzen für die entsprechenden C-Atome zeigen (auch Vergleiche mit Literaturangaben stützen diesen Analogieschluß). Die anderen, im ^1H -NMR-Spektrum auftretenden Signale mit den Integralen für 9 Protonen sind dann den ortho-tert-Butylgruppen zuzuordnen, deren Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum wiederum im typischen Bereich für diese Gruppen liegen.

3.37. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)stannyl- len mit elementarem Schwefel

Da die Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen mit elementarem Schwefel zur Addition des Schwefels an das Germylen führte, sollte in ersten orientierenden Experimenten geprüft werden, ob diese Reaktion auch mit der von J.J. Zuckermann et al beschriebenen Verbindung Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)stannylen möglich ist:

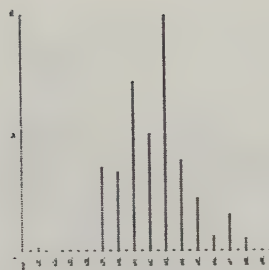


Dazu wurde, genau wie bei der in 3.36. beschriebenen Reaktion, zu einer Lösung des Stannylens in Toluol bei -70°C elementarer Schwefel gegeben. Langsames Erwärmen führt bereits bei -20°C zu einer vollständigen Entfärbung der zuvor intensiv rot gefärbten Lösung. Man isoliert nach Abziehen des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstandes mit PE 40/60 und anschließender Kristallisation aus Pentan ein Produkt, dessen elementaranalytische Daten mit einer Verbindung der Zusammensetzung Ar_2SnS übereinstimmen. Am Schmelzpunkt bei 185°C färbt sich die Verbindung intensiv rot.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV, Massenbereich 47 - 1201) beobachtet man Signale mit hohen Massenzahlen bei $m/e = 1034, 793, 643$ und 609 . Die Signale bei $m/e = 1034$ und 793 werden eindeutig von Fragmenten hervorgerufen, die zwei Zinnatome enthalten; das Signal bei $m/e = 1034$ stimmt in seiner Isotopenverteilung mit einem Fragment $\text{Ar}_3\text{Sn}_2\text{S}_2 - 3$ überein; die Isotopenverteilung des Signals bei $m/e = 793$ stimmt mit der eines Fragments $\text{Ar}_2\text{Sn}_2\text{S}_2$ überein. Das Signal bei $m/e = 643$ wird von einem Fragment der Zusammensetzung $\text{Ar}_2\text{SnS} + 1$ hervorgerufen, wie ein Vergleich der berechneten mit der beobachteten Isotopenverteilung zeigt:



$\text{Ar}_2\text{SnS} + 1$ (beob.)

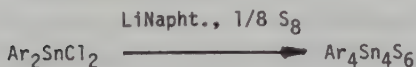


$\text{Ar}_2\text{SnS} + 1$ (ber.)

Aus diesem Fragment wird unter H_2S -Abspaltung ein Ion mit der größten Intensität bei $m/e = 609$ gebildet, dessen beobachtete Isotopenverteilung exakt mit der berechneten für ein Teilchen $\text{Ar}_2\text{Sn} - 1$ übereinstimmt. Die Befunde sprechen dafür, das bei dieser Umsetzung im Gegensatz zur Reaktion des Germylens mit elementarem Schwefel das primär gebildete Additionsprodukt dimerisiert:



Hinweise auf die Bildung eines tricyclischen Systems vom Adamantantyp, wie sie bei der Umsetzung



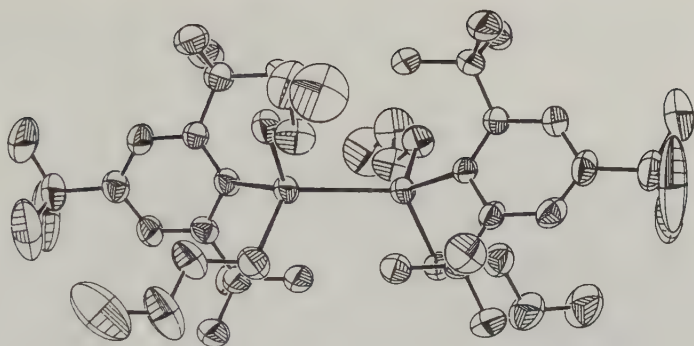
erhalten wurden, werden hier nicht gefunden⁽⁷⁵⁾.

Im ^1H -NMR-Spektrum wird im aromatischen Bereich bei 7.3 ppm - 7.45 ppm ein Multiplettsignal beobachtet. Im aliphatischen Bereich werden zwischen 1.3 ppm und 1.75 ppm sechs Signale registriert. Die Integrale der Signale im aliphatischen Bereich zu denen im aromatischen Bereich verhalten sich wie

54:4. Eine einfache Aufspaltung der Signale wird hier, möglicherweise wegen Behinderung der Rotation einzelner Arylreste nicht beobachtet. Die Aufspaltung der Signale auf einem 80 MHz-Gerät gestattet aber nicht eine exakte Analyse des Spektrums, wie sie im Falle des Additionsproduktes von elementarem Schwefel an das Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-germylen möglich war. Auch hier werden, wenn benzolische Lösungen nicht unter Schutzgas aufbewahrt werden, nach einiger Zeit schwerlösliche Produkte gebildet. In Lösung ist dann eindeutig 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol nachzuweisen.

3.37.1. Charakterisierung von 1,1,2,2-Tetra-n-butyl-1,2-di-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)distannan

Bei einer weiteren Umsetzung von 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol mit n-Butyllithium und einer größeren Menge Zinndichlorid (ArLi:SnCl_2 ca. 1:1) wurden aus dem komplexen Reaktionsgemisch einige Kristalle (etwa 5% bezogen auf die eingesetzte Menge SnCl_2) der Verbindung 1,1,2,2-Tetra-n-butyl-1,2-di-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)distannan isoliert und durch analytische Daten und eine Kristallstrukturanalyse als neues Distannan charakterisiert (im Kristall ist zusätzlich $1/2$ Äquivalent Pentan enthalten). Im Massenspektrum erscheint als Signalgruppe mit der höchsten Massenzahl bei $m/e = 775$ das Fragment Ar_2Sn_2 . Zum Zeitpunkt des Abschlusses dieser Arbeit war die Verfeinerung der Kristallstrukturanalyse bei einem R-Wert von ca. 4% noch nicht vollständig abgeschlossen⁽⁷⁸⁾. In der folgenden Abbildung ist das (vorläufige) Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wiedergegeben (es müssen noch die fehlgeordneten Positionen des Pentans verfeinert werden):

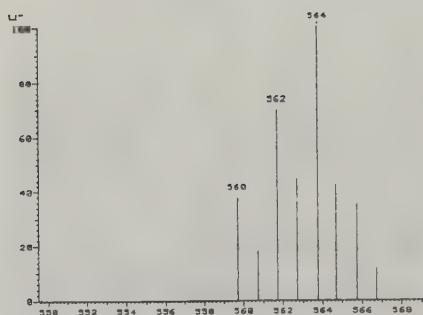


Struktur von 1,1,2,2-Tetra-n-butyl-1,2-di-(tri-tert-butylphenyl)distannan im Kristall

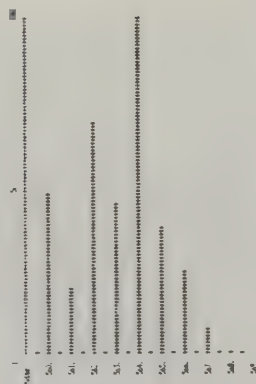
3.38. Folgereaktion von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen bei Zimmertemperatur

Wie bereits in 3.35. erwähnt, gelingt eine Isolierung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen nur, wenn man bei der Aufarbeitung darauf achtet, daß die Temperatur nicht -10^0 übersteigt; läßt man das Reaktionsgemisch aus 3.35. langsam auf Zimmertemperatur erwärmen, so ist nach 24 Stunden die Lösung vollständig entfärbt. Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, Extraktion des Rückstandes mit PE 40/60 und mehrfache Kristallisation aus Pentan führt zu einer farblosen Verbindung der Zusammensetzung Ar_2Ge , wie elementaranalytische Daten zeigen.

Im Massenspektrum (EI, 70 eV) wird bei $m/e = 564$ (14%) der Molpeak der Substanz mit der Zusammensetzung Ar_2Ge in der korrekten Isotopenverteilung gefunden:



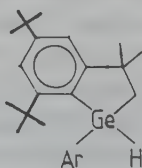
M⁺ (beob.)



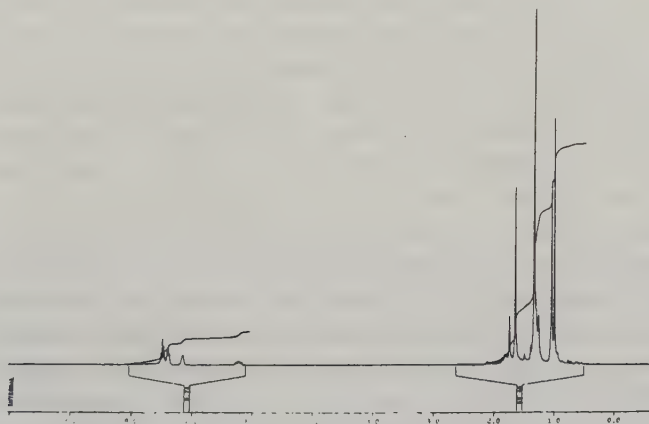
M⁺ (ber.)

Daneben wird als intensives Signal bei $m/e = 319$ (75%) das Fragment ArGe beobachtet. Das Spektrum stimmen exakt mit dem in 3.35. beschriebenen Spektrum für Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen überein, sodaß zu vermuten ist, daß dort bereits eine Zersetzung des Germylens während der Aufnahme des Massenspektrums eingetreten ist. Interessant ist, daß auch mit Isobutan als Stoßgas der Molpeak bei $m/e = 564$ und nicht bei 565 registriert wird; wahrscheinlich führt die sterische Überladung des Moleküls zur Abspaltung eines Wasserstoffradikals nach der Protonierung.

Im IR-Spektrum der Verbindung erscheint eine intensive Bande bei 2080 cm^{-1} . Das ist der typische Bereich für $\nu(\text{Ge-H})$ -Valenzschwingungen. Offensichtlich ist auch hier eine tert-Butylgruppe angegriffen worden. Eine mögliche Struktur ist dann wie folgt:



Die Verbindung sollte ähnliche NMR-Spektren wie das in 3.36. formulierte Thiol liefern. Tatsächlich findet man in vielen Punkten Übereinstimmung:



^1H -NMR-Spektrum

Im ^1H -NMR-Spektrum verhalten sich die Integrale der aromatischen und der aliphatischen Protonen wie 4:54. Im aliphatischen Bereich werden fünf Signale mit dem Integral für 9 Protonen registriert: 1.00 ppm, 1.04 ppm, 1.33 ppm, 1.34 ppm und 1.65 ppm. Zusätzlich erhält man 1.74 ppm und 1.26 ppm Signale mit einem Integral für jeweils 3 Protonen. Im Thiol aus 3.36. werden die Signale der Methylgruppen bei 1.64 ppm und 1.45 ppm gefunden. Die chemische Verschiebung des Signals der Methylenprotonen läßt sich in der hier beschriebenen Titelverbindung nicht mehr eindeutig bestimmen. Es fällt unter das Signal der Methylgruppe bei 1.74 ppm. Außerdem muß es sich hierbei um den AB-Teil eines ABX-Systems handeln, was Anlaß zu einer Aufspaltung bis zu acht Linien für die

Protonen der Methylengruppe geben kann. Damit ist eine Auflösung dieses Signals auf einem 80 MHz-Gerät nicht mehr möglich. Das Integral der Signalgruppe bei ca. 1.75 ppm entspricht 5 Protonen (Methyl- und Methylengruppe). Den X-Teil des ABX-Systems, der durch das an Germanium gebundene Proton hervorgerufen wird, findet man bei 6.2 ppm; hier fallen die inneren Linien des X-Spektrums zusammen, sodaß eine tripletartige Aufspaltung des Signals beobachtet wird; bei einer Spreizung des Signals erkennt man aber vier Linien. Im aromatischen Bereich werden Signale bei 7.37 ppm, 7.39 ppm, 7.41 ppm, 7.46 ppm und 7.51 ppm registriert. Eine exakte Analyse ist aber hier, anders als bei dem Thiol aus 3.39. nicht möglich, da jeweils zwei Signale der beiden AB-Systeme zusammenfallen und damit eine Zuordnung der chemischen Verschiebung für die einzelnen Protonen der AB-Systeme dem Spektrum nicht zu entnehmen ist. Auf einem Hochfeld-NMR-Gerät ist hier sicher eine bessere Auflösung möglich. Das Spektrum zeigt auch in vielen Details große Ähnlichkeiten mit dem ^1H -NMR-Spektrum (und ^{13}C -NMR-Spektrum, s.u.) von

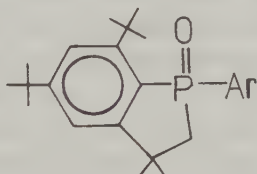


einer Verbindung, die 1979 von Inamoto, Yoshifuji und Shima veröffentlicht wurde^(23a). Die NMR-Daten dieser Verbindung und die Zuordnungen der Signale durch die Autoren sind wie folgt (^1H -NMR, CDCl_3):

0.75 ppm (s, 9H, o- ^tBu), 0.78 ppm (s, 9H, o- ^tBu), 1.32 ppm (s, 18H, p- ^tBu), 1.61 ppm (s, 9H, o- ^tBu), 1.66 ppm (s, 9H, o- ^tBu) und 7.20 ppm - 7.70 ppm (m, 4H, aromatische Protonen).

Das Bild des Spektrums ist also sehr ähnlich wie das Spektrum des hier beschriebenen Hydrids (und des Thiols aus 3.36.). Auch die Zuordnung der Signale von ortho- und para-tert-Butylgruppen stimmt mit denen für das Thiol (s.3.36.) überein.

Noch besser passt der Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren einer Verbindung, die der hier beschriebenen Titelverbindung und dem Thiol aus 3.36. strukturell sehr ähnlich ist und im Jahre 1981 von Mazerolles et al beschrieben wurde⁽²⁴⁾:



Die Daten des ^1H -NMR-Spektrums sind: 0.82 ppm, 0.90 ppm, 1.36 ppm, 1.37 ppm, 1.67 ppm (5xs, 5 ^tBu), 1.35 ppm (pseudo-d, CH_3), 1.45 ppm (d, CH_3), 2.80 ppm (pseudo-t, $\text{CH}_2, \text{H}_\text{A}$ des $\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{P}$ -Systems), 3.14 ppm (dd, $\text{CH}_2, \text{H}_\text{B}$ des $\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{P}$ -Systems), 7.5 ppm (m, 4 arom.H).

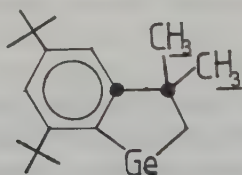
Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Titelverbindung treten im Bereich zwischen 149 ppm und 160 ppm sechs Signale gleicher Intensität auf, die aufgrund der Erfahrungen aus den ^{13}C -NMR-Daten für z.B. das Thiol aus 3.36, AeTe-TeAr , $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$, oder Literaturdaten, z.B. (28,65), den aromatischen ortho-(4 Signale) bzw. para-Kohlenstoffatomen (2 Signale) aus den 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten zugeordnet werden; eine exakte Zuordnung ist allein mit den Werten für die chemische Verschiebung nicht möglich. Im allgemeinen absorbieren aber die ortho-Kohlenstoffatome bei tieferem Feld als die para-C-Atome. Die genauen Werte für die chemischen Verschiebungen der Titelverbindung sind: 148.8 ppm, 152.2 ppm, 154.8 ppm, 157.9 ppm 159.5 ppm und 160.4 ppm.

Die Signale der meta-Kohlenstoffatome des Aromaten sind aufgrund des NOE-Effektes intensiver als die der ortho- bzw. para-C-Atome. Im Spektrum treten im Bereich von 118 ppm und 124 ppm vier Signale gleicher Intensität auf, die von vier

nichtäquivalenten meta-Kohlenstoffatomen hervorgerufen werden: 123,7 ppm, 123.4 ppm, 122.5 ppm und 118.7 ppm.

Die beobachteten Werte für die chemischen Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome stimmen in der Größenordnung überein mit den Werten für das Thiol aus 3.36. und dem erwähnten Phosphinigsäurechlorid $\text{Ar}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$.

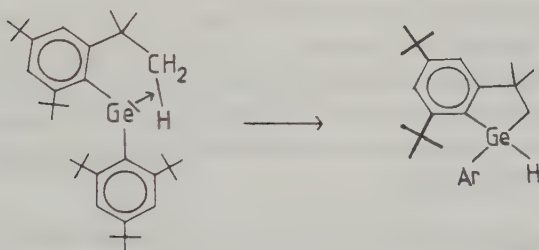
Die Signale der quartären Kohlenstoffatome der tert-Butylgruppen treten im Bereich zwischen 34.5 ppm und 43.4 ppm auf. Die genauen Werte der chemischen Verschiebung sind: 34.50 ppm, 34.83 ppm, 37.51 ppm, 38.95 ppm (doppelte Intensität) und 43.4 ppm. Besonders auffällig ist auch hier die ungewöhnlich große Tieffeldverschiebung des Signals bei 43.4 ppm, was auf das Vorliegen einer ungewöhnlichen Bindungssituation und/oder einer besonderen Substitution an einer tert-Butylgruppe hindeutet. Tatsächlich wurde ein ähnlich tieffeldverschobenes Signal auch im Thiol aus 3.36. gefunden. Dort haben die COLOC-Spektren Korrelation zu den Methylprotonen aus dem Fragment



angezeigt. Vermutlich liegt hier die gleiche Beziehung vor. Die Signale von fünf primären Kohlenstoffatomen der tert-Butylgruppen werden bei 31.36 ppm, 31.49 ppm, 32.37 ppm, 33.54 ppm und 33.88 ppm registriert. Das Signal bei 31.36 ppm besitzt eine etwas größere Intensität als die anderen Signale. Wahrscheinlich fallen hier das Signal einer tert-Butylgruppe und einer Methylgruppe zusammen. Mit einem Spin-Echo-Experiment findet man das Signal der zweiten Methyl-

gruppe bei 38.91 ppm (positive Phasenlage, vergl. 3.36.). Bei 29.64 ppm wird ein Signal mit negativer Phase registriert, das vermutlich von den Kohlenstoffatomen der Methylengruppe hervorgerufen wird und damit im Vergleich zum Thiol aus 3.36. zu höherem Feld verschoben wird.

Die Bildung der Titelverbindung läßt sich durch Einschubreaktion des zweiwertigen Germaniums in die C-H-Bindung einer tert-Butylgruppe erklären:



Die Reaktion wird durch die sterische Anordnung der Substituenten am Germaniumatom begünstigt. Dadurch werden intermolekulare Folgereaktionen des Germylens bei höheren Temperaturen verhindert. Bewahrt man aber benzolische Lösungen dieses Indanderivates nicht unter Schutzgas auf, so fällt auch hier, ähnlich wie bei dem Thiol aus 3.36. ein schwerlöslicher, offensichtlich hochassoziierter Niederschlag aus; in Lösung läßt sich dann nur noch 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol nachweisen.

Eine ähnliche Cyclisierung wurde im Arbeitskreis von M. Weidenbruch bei der Umsetzung von Difluorbis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)silan mit Lithiumaluminiumhydrid beobachtet⁽⁷⁹⁾.

4. Beschreibung der Versuche

4.1.1. Meßmethoden und -geräte

Infrarotspektren

Alle Infrarotspektren wurden im Bereich von $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ an einem Spektrometer 1430 Ratio Recording der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Flüssige Verbindungen oder Lösungen wurden aus NaCl-Küvetten mit einer Schichtdicke von 0.1 mm aufgenommen. Festsubstanzen wurden entweder als KBr-Pressling vermessen oder als Nujolsuspension zwischen Cäsiumjodidplatten gebracht.

^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders erwähnt, entweder an einem EM 360 NMR-Spektrometer der Firma Varian oder an einem Brucker FT-WP 80 aufgenommen. Als Standard diente Tetramethylsilan (TMS, extern) oder ein Signal des jeweils verwendeten Lösungsmittels.

Die angegebenen Werte für die chemische Verschiebung sind auf TMS bezogen, dessen chemische Verschiebung auf $\delta 0.0$ festgelegt wird.

Heterokern-NMR-Spektren

Die Heterokern-NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders erwähnt, an einem Brucker FT-WP 80 aufgenommen. Die folgende Tabelle enthält für die gemessenen Heterokerne jeweils die

Senderfrequenz und die verwendeten Standards:

<u>Kern</u>	<u>Frequenz (MHz)</u>	<u>Standard</u>
^{13}C	20.1	Benzol- d_6 (intern)
^{31}P	32.91	TMP (extern)
^{77}Se	15.28	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ (extern)
^{125}Te	25.27	Ditolylditellurid (extern)

Als Standard für die ^{13}C -NMR-Spektren dient Tetramethylsilan (δ 0.0) oder ein Signal des jeweils verwendeten Lösungsmittels (i.a. Benzol- d_6). Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Spektren sind auf 85%-ige Phosphorsäure bezogen.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden an einem MAT 312 der Firma Finnigan aufgenommen.

Da es sich bei den vermessenen Proben im allgemeinen um schwer flüchtige bzw. leicht zersetzliche Substanzen handelt, wurden die Verbindungen, wenn nicht anders erwähnt, durch eine Vakuumschleuse direkt in die Ionenquelle eingeführt.

Die in dieser Arbeit vermessenen Verbindungen enthalten häufig Atome mit einer charakteristischen, natürlichen Isotopenverteilung; deshalb lassen sich die experimentell erhaltenen Signale für die gesuchten Molekülionen bzw. für deren Fragmente vergleichen mit einer berechneten Isotopenverteilung. Dafür konnte ein Bestandteil des SSX-Programmpaketes (Datensystem SS 300) der Firma Finnigan verwendet werden.

Eine detaillierte Diskussion der IR-, NMR- und der Massen-

spektren ist bereits in Kapitel 3. dieser Arbeit erfolgt. Im folgenden, experimentellen Teil werden daher i.a. lediglich die gefundenen Daten ohne Zuordnung der Signale wiedergegeben.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden ohne Ausnahme von den Analytischen Laboratorien in Engelskirchen durchgeführt.

4.1.2. Lösungsmittel und Reagentien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Schutzgas (Argon) aufbewahrt.

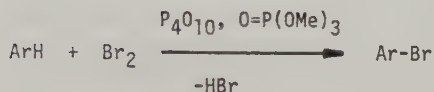
Pentan, Petrolether 40/60 (PE 40/60), Toluol, und Tetrahydrofuran (THF) werden über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, mit Natriumhydrid einen Tag unter Rückfluß erhitzt und destilliert. Diethylether wird über Natrium getrocknet und destilliert. Methylenchlorid wird über Pottasche unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol wird von der Firma Aldrich bezogen und vor jeder Umsetzung aus Ethanol (99%-ig, verg.) umkristallisiert. Tetramethylstannan und Tri-tert-butylcyclotriphosphan standen im Arbeitskreis zur Verfügung. Zinn-dichlorid wird nach den üblichen Methoden über Acetanhydrid getrocknet⁽⁸⁰⁾. Die restlichen Materialien zur Darstellung der Ausgangsverbindungen wurden vom Chemikalienhandel bezogen und, wenn nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Alle Umsetzungen, abgesehen von der Darstellung von 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol, wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgasatmosphäre ausgeführt.

4.2. Durchführung der Versuche

4.2.1. Darstellung von 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol



Ansatz: 50 g (0.203 mol) 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol
15.6 ml (0.304 mol) Br₂

50 g aus Ethanol umkristallisiertes 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol werden in 600 ml Trimethylphosphat aufgenommen und auf 90⁰ C erwärmt. Dazu werden unter Rühren und Lichtausschluß 15.6 ml Brom innerhalb von 15 min getropft und 8-10 g P₄O₁₀ gegeben. Man rührt 24 h bei 90⁰C (der Verlauf der Reaktion läßt sich gaschromatographisch verfolgen), läßt auf Zimmertemperatur abkühlen und filtriert den weißen Niederschlag. Nach gaschromatographischen Daten haben sich nach dieser Zeit bei mehreren Ansätzen 80 - 95 % 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol zum Bromid umgesetzt (ist die Umsetzung nach dieser Zeit noch nicht so weit fortgeschritten, werden weitere 3 g P₄O₁₀ zugegeben und die Reaktionslösung noch 6 h bei 90⁰ C gehalten). Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute variiert bei verschiedenen Ansätzen zwischen 38 und 50 g (57 - 75 %).

Fp: 172⁰C (Lit.: 171.5 - 173.5⁰C)

¹H-NMR (Benzol-d₆): δ 1.3 (9 Protonen); 1.55 (18 Protonen); 7.33 (2 Protonen)

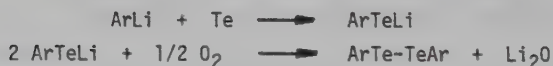
4.2.2. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium



Ansatz: 10 g (30.8 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol
22 ml einer 1.6 M n-C₄H₉Li-Lösung

10 g 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol werden in einer Mischung aus 15 ml THF und 60 ml PE 40/60 auf -78⁰ C gekühlt. Dazu tropft man innerhalb von 20 min 22 ml einer 1.6M n-C₄H₉Li-Lösung. Man läßt 2 - 2 1/2 h bei -78⁰ C rühren; der Fortgang der Reaktion wird mit Dünnschichtchromatogrammen verfolgt. Ist kein 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol dünn-schichtchromatographisch mehr nachzuweisen, läßt man den weißen Niederschlag absitzen, hebert die überstehende Lösung mit einem U-Rohr ab und wäscht den Rückstand zweimal mit je 30 ml PE 40/60. Das so bereitete 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium wird für weitere Reaktionen eingesetzt.

4.2.3. Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-ditellurid



Ansatz: 3.92 g (30.7 mmol) Tellurpulver
das nach 4.2.2. erhaltene 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium

Das nach 4.2.2. erhaltene 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium wird bei -78°C in ca. 60 ml THF gelöst und portionsweise mit 3.92 g Tellurpulver versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Bei ca. -10°C setzt allmählich eine Grünfärbung der Reaktionslösung ein; man läßt zwei Stunden bei dieser Temperatur rühren, erwärmt auf Raumtemperatur und leitet zur Oxidation ca. 2.5 l Sauerstoff in das Reaktionsgemisch ein. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in einer Soxhlett-Apparatur mit Pentan extrahiert. Das Pentan wird im Hochvakuum abgezogen, der rote Rückstand in THF aufgenommen und bei -18°C kristallisiert. Es fallen intensiv rote, stark lichtbrechende Kristalle von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid. Läßt man statt aus THF aus Pentan kristallisieren, so fällt die Verbindung als feines, rotes Pulver an.

Ausbeute: 5.8 g (50.4 %; bezogen auf das eingesetzte 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol)

Fp: 192°C (Zersetzung)

Elementaranalyse (Mm. 746.10)

	%C	%H	%Te
gef.:	57.90	7.65	34.40
ber.:	57.95	7.84	34.20

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6) δ

1.2(18 H); 1.4(36 H); 7.3 (4 H)

$^{125}\text{Te-NMR}$

Singulett bei δ -430 (gegen Ditolylditellurid, extern)

^{13}C -NMR (270 MHz-Gerät; = 67.5 MHz für ^{13}C): δ
31.49; 33.87; 35.05; 39.92; 107.73; 122.05; 150.53; 157.82
(Lösungsmittel: CD_2Cl_2)

Massenspektrum

746 (M^+ , 8.9%); 620 (0.5%); 445 (5.8%); 374 (2%); 245 (15.9%); 229 (75%); 203 (5.3%); 187 (6%); 57 (100%)

UV/VIS-Spektrum

breite Absorption bei 451 nm ($\log \epsilon = 4$), in Cyclohexan

4.2.3.1. Röntgenstrukturanalyse von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid

Von einem prismatischen Kristall (0.2*0.2*0.15 mm) wurden die Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen und die Intensitäten von 1744 unabhängigen Reflexen mit $F > 3\sigma(F)$ bestimmt. Die Messung erfolgte nach dem ω -Verfahren im Meßbereich $3.5^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$ (MoK_α , Graphitmoderator) bestimmt. Die Auswertung erfolgte auf einer Rechenanlage Eclipse S/250 mit dem Programmsystem SHELXTL. Die Struktur wurde über Patterson-Synthese gelöst. Die Verfeinerung der Tellurpositionen ergab $R=0.20$. Differenz-Fouriersynthesen führen zu den Positionen der C-Atome. Die abschließenden Verfeinerungen konvergierten bei anisotroper Beschreibung bei $R=0.030$. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeiner-

ungen berücksichtigt.

Die Titelverbindung kristallisiert in der Raumgruppe C2/c (15) mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu $a=971.0(3)$ pm, $b=1825.4(9)$ pm, $c=2055.6(8)$ pm und $\beta = 94.17(3)^\circ$ bestimmt. Die aus dem Molvolumen von $547.16 \text{ cm}^3/\text{mol}$ berechnete Dichte beträgt 1.364 g/cm^3 .

4.2.4. Darstellung von (n-Butyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)tellurid



Ansatz: 3.92 g (30.8 mmol) Tellurpulver
5.0 g (36.5 mmol) n-Butylbromid
das nach 4.2.2. erhaltene 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium

Das nach 4.2.2. erhaltene 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium wird in Toluol aufgenommen. Bei -70°C werden 3.92 g Tellurpulver zugegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch auf -10°C erwärmen und rührt zwei Stunden bei dieser Temperatur. Dann werden 5 g n-Butylbromid zur Reaktionslösung getropft. Bei 50°C werden weitere zwei Stunden gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und destilliert den öligen Rückstand am Kugelrohr. Bei 0.1 mbar und $230 - 240^\circ \text{C}$ wird (n-Butyl)(2,4,6-tri-tert-butyl)tellurid als schwach gelbes Öl aufgefangen.

Ausbeute: 5.2 g (39.3%)

Elementaranalyse (Mm. 430.17)

	%C	%H	%Te
gef.	61.33	8.76	29.50
ber.	61.43	8.91	29.66

$^1\text{H-NMR}$ δ

7.4, 1.52, 1.4; die Singulets im Aliphatenbereich überlagern das Multiplettsignal der n-Butylgruppe; die Integrale über den aromatischen und aliphatischen Signalen verhalten sich wie 2:36.

$^{125}\text{Te-NMR}$: δ -258 (s)

Massenspektrum (EI, 70 eV)

432 (M^+ , 5%), 245 (59%), 229 (8%), 203 (20%), 189 (12%), 91 (13%), 57 (100%).

4.2.5. Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)dise-lenid



Ansatz: 2.43 g (30.8 mmol) Selenpulver
das nach 4.2.2. erhaltene 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium

Das nach 4.2.2. erhaltene 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium wird auf -70°C gekühlt und in Toluol gelöst. Man gibt portionsweise 2.43 g Selen dazu und läßt langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Dabei geht das Selen vollständig in Lösung. In die farblose Lösung werden ca. 2.5 l Sauerstoff

eingeleitet. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch schwach und wird intensiv orangerot. Nach beendeter Sauerstoffeinleitung entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und extrahiert den orangeroten Rückstand in einer Soxhlett-Apparatur mit Pentan. Dabei fällt bereits ein Teil der Titelverbindung aus. Reines Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid erhält man nach Kristallisation aus Pentan.

Ausbeute: 6.4 g (64%)

Fp.: 242⁰ C (Lit.: 247-248⁰ C)

Elementaranalyse (Mm. 648.82)

	%C	%H	%Se
gef.	66.72	9.03	24.25
ber.	66.64	9.01	24.34

¹H-NMR (Benzol-d₆) δ

7.4(4H); 1.45(18H); 1.35(9H)

¹³C-NMR (Benzol-d₆) δ

31.34; 33.4; 35.0; 39.2; 122.6; 147.7 ; 150.5

⁷⁷Se-NMR (Benzol-d₆) δ

472 (s); (gegen Dimethylselenid, extern)

UV-Spektrum (in Cyclohexan)

schwache Absorption bei 385 nm

Massenspektrum (EI, 70eV)

648 (M⁺, 14%); 324 (9%); 245 (20%); 229 (92%); 231 (44%);
187 (12%); 131(12%); 57 (100%)

4.2.6. Darstellung von Chloro-diisopropylphosphan



Ansatz: 12.15 g (0.5 mol) Magnesium

39.2 g (0.5 mol) Isopropylchlorid

31.8 g (0.23 mol) Phosphortrichlorid

Zu 12.15 g Mg in ca. 50 ml Diethylether werden langsam 39.2g Isopropylchlorid, gelöst in ca. 170 ml Ether getropft; zum Anspringen der Reaktion werden einige Iodkristalle zum Magnesium gegeben. Das entstandene Isopropylmagnesiumchlorid wird tropfenweise zu einer Lösung von 31.8 g Phosphortrichlorid in 150 ml Ether bei -40°C gegeben. Nach dem Zutropfen läßt man das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur erwärmen und erhitzt anschließend noch 30 min unter Rückfluß. Der Großteil des Lösungsmittels wird bei ca. 100 mbar entfernt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile bei 0.1 mbar ausgeheizt und in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben aufgefangen. Diese flüchtigen Bestandteile werden anschließend bei 10 mbar fraktionierend destilliert. Die Titelverbindung wird bei $45^\circ \text{C}/10 \text{ mbar}$ aufgefangen.

Ausbeute: 26.6 g (75% d.Th.)

^1H -NMR (Benzol- d_6) δ

1.12 (dd, Methylprotonen, $^3J(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$: 13 Hz; $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$: 6 Hz), 1.5 - 2.6 (m, Methinprotonen)

^{31}P -NMR (Benzol- d_6) δ

132.7 (s)

4.2.7. Darstellung von Tetraisopropyldiphosphan



Ansatz: 23 g (0.151 mol) Chloro-diisopropylphosphan
5.9 g (0.151 mol) Kalium

23 g Chloro-diisopropylphosphan werden in 100 ml Toluol auf 80⁰ C erwärmt. Dazu werden portionsweise 5.9 g Kalium gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Kaliumchlorid wird abfiltriert, zweimal mit je 50 ml Toluol gewaschen, das Lösungsmittel bei 20 mbar abgezogen und der Rückstand bei 10 mbar fraktionierend destilliert. Das Diphosphan erhält man bei 121 - 126⁰ C in einer Ausbeute von 11.9 g (67.4%).

¹H-NMR (Benzol-d₆) δ

1.1 (pseudo-Triplett der Methylprotonen), 1.4-2.2 (m, Methinprotonen)

³¹P-NMR (Benzol-d₆) δ -12.5 (s)

4.2.8. Darstellung von Di-tert-butylchlorphosphan



Ansatz: 46.24 g (0.5 mol) tert-Butylchlorid
12.14 g (0.5 mol) Magnesium
17.2 g (0.12 mol) Phosphortrichlorid

Zu 12.14 g Magnesium in ca. 40 ml Diethylether werden langsam 46.24 g tert-Butylchlorid, gelöst in ca. 500 ml Ether getropft. Danach werden tropfenweise 17.2 g Phosphortrichlorid zugegeben. Man erhitzt nach vollständiger Zugabe eine

Stunde unter Rückfluß, heizt die flüchtigen Bestandteile, die in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefangen werden aus und erhält das Produkt nach fraktionierender Destillation bei 15 mbar und 70⁰ C in einer Ausbeute von 11.3 g (50%).

¹H-NMR (Benzol-d₆) δ 1.2 (d, ¹J(¹H,³¹P): 12 Hz)

4.2.9. Darstellung von Tetra-tert-butyldiphosphan



Ansatz: 11.3 g (62.7 mmol) Di-tert-butylchlorphosphan

2.45 g (62.7 mmol) Kalium

11.3 g Di-tert-butylchlorphosphan werden in 40 ml Toluol zum Sieden erhitzt; dazu werden in kleinen Portionen 2.45 g Kalium gegeben und 12 Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren von Kaliumchlorid erhält man die Titelverbindung durch fraktionierende Destillation bei 0.5 mbar und 110⁰ C in einer Ausbeute von 4.8 g (53%).

¹H-NMR (Benzol-d₆) δ 1.2 (pseudo-Triplett, N(¹H,³¹P):12Hz)

4.2.10. Umsetzung von Tetra-tert-butyldiphosphan mit Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditelurid

Ansatz: 2 g (2.7 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditelurid

0.78 g (2.7 mmol) Tetra-tert-butyldiphosphan

Die angegebenen Mengen werden zunächst drei Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dieser Zeit zeigen ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren lediglich Signale der Ausgangsverbindungen. Daher wird die Reaktionstemperatur auf 60⁰ C erhöht und das

Gemisch 24 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dabei fällt allmählich elementares Tellur aus und die Farbe der Lösung ändert sich von tiefrot nach goldgelb. Man dekantiert vom ausgefallenen Tellur ab und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Man erhält 1.8 g Rohprodukt. Aus Pentan fallen 0.5 g blaßgelbe Nadeln von ${}^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{Te}-\text{P}{}^t\text{Bu}_2$.

${}^{31}\text{P}$ -NMR (Benzol- d_6) δ 85.8 (s), ${}^1J({}^{31}\text{P}, {}^{125}\text{Te})$: 451 Hz).

Spektren des Rohproduktes

${}^{31}\text{P}$ -NMR: δ 19.4, 39.4, 54.2

Massenspektrum (EI, 70 eV)

620 (5%), 420 (13%), 375 (12%), 363 (25%), 290 (10%); 245 (8%), 229 (63%), 187 (14%), 131 (13%), 57 (100%)

4.2.10.1. Thermische Zersetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid

Ansatz: 2 g (3.1 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid

2 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid werden erst 2 Wochen auf 60⁰ C in Toluol, dann einen Tag auf 100⁰ C erwärmt. Nach Dekantieren vom ausgefallenen Tellur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der schwach gelbe Rückstand (1.3 g) spektroskopisch untersucht.

Massenspektrum (EI, 70 eV, 100⁰ C):

374 (2%), 359 (1%); 303 (0.5%), 246 (10%), 231 (91%), 217 (8%), 131 (5%), 91 (8%), 57 (100%)

Massenspektrum (EI, 70 eV, 150 °C):)

620 (1%), 374 (4%), 246 (15%), 231 (100%), 217 (8%), 177 (7%), 91 (10%), 57 (100%)

¹H-NMR (Benzol-d₆) δ

7.28 - 7.58 (m, arom. Protonen), 0.8 - 1.78 (m, aliph. Protonen)

¹³C-NMR (Benzol-d₆) δ

22.64, 31.51, 31.70, 34.98, 35.08, 35.28, 38.5, 119.01, 119.61, 121.11, 149.25, 150.3, 156.5

4.2.11. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)dite[l- lurid mit Tetraisopropyldiphosphan

Ansatz: 2.0 g (2.67 mmol) ArTe-TeAr

0.67 g (2.67 mmol) Tetraisopropyldiphosphan

Die angegebenen Mengen werden drei Tage bei Zimmertemperatur in Toluol gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels lassen sich in ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren lediglich die Signale der Ausgangsverbindungen finden. Daher werden die angegebenen Mengen erneut in Toluol aufgenommen und 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Dabei scheidet sich allmählich elementares Tellur ab, und die Farbe der Lösung wechselt von rot nach gelb. Vom ausgefallenen Tellur wird abfiltriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand (1.2 g) spektroskopisch untersucht. Durch Kristallisation aus Pentan läßt sich keines der gefundenen Produkts (s. Diskussions-
teil) isolieren. Destillation am Kugelrohr führt zu voll-
ständiger Zersetzung. Danach lassen sich lediglich tellur-

freie Produkte isolieren (neben ArH auch $\text{ArP}^i\text{prop}_2$, MS: 462)

^{31}P -NMR (Benzol-d_6) $_{\delta}$ -12.5, 53.8 ($^1\text{J}(\text{}^1\text{H}, ^{31}\text{P})$: 420 Hz), 67.5

Massenspektrum (EI, 70 eV)

746 (10%), 620 (4%), 492 (3%), 364 (10%), 321 (12%), 245 (22%),
229 (20%), 203 (14%), 149 (12%), 131 (10%), 57 (100%)

4.2.12. Thermische und photochemische Umsetzung von Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid mit Tri-tert-butyl-cyclotriphosphan

Ansatz: 2.0 g (2.67 mmol) ArTe-TeAr

0.7 g (2.67 mmol) $\text{}^t\text{Bu}_3\text{P}_3$

a) Die angegebenen Mengen werden in 40 ml Toluol aufgenommen und 12 h auf 80° erwärmt. Man dekantiert vom ausgefallenen Tellur und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Der Rückstand wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

b) Die angegebenen Mengen werden in Cyclohexan aufgenommen und bei Zimmertemperatur mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Nach Abdekantieren vom ausgefallenen Tellur und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR: Singulett bei δ 70.9; AM_2 System, A: -4.13, M_2 : 60

4.2.13. Versuchte Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid mit Tetra-tert-butyldiphosphan

3 g (4.6 mmol) Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und 1.34 g (4.6 mmol) Tetra-tert-butyldiphosphan werden in 50 ml Benzol drei Tage auf 80 °C erwärmt. Dabei ist keine Farbveränderung der Lösung zu beobachten. Nach Abziehen des Lösungsmittels lassen sich lediglich die Ausgangsverbindungen in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren nachweisen.

4.2.14. Darstellung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium

Ansatz: 2.0 g (3.1 mmol) ArSe-SeAr

3.1 ml einer 1 M LiEt_3BH -Lösung in THF

Die angegebene Menge des Diselenids wird in 10 ml THF aufgenommen; dazu werden innerhalb von 10 min aus einer Einwegspritze 3.1 ml der LiEt_3BH -Lösung getropft. Es entwickelt sich dabei spontan Wasserstoff. An der Eintropfstelle wird die rotorangene Lösung entfärbt. Nach Zugabe der berechneten Menge des Hydrids ist die Lösung vollständig entfärbt. Nach einem Tag bei -18 °C fallen aus THF farblose, prismenförmige Kristalle, die im Stickstoffstrom trübe werden, also Lösungsmittel abgeben und außerordentlich luftempfindlich sind (schon geringe Sauerstoffspuren führen zu Diselenidbildung). Zwei farblose Proben, die jeweils aus THF kristallisiert und drei Stunden unter vermindertem Druck getrocknet wurden, ergaben erheblich voneinander abweichende Daten in der Elementaranalyse:

	%C	%H	%Se	%Li
gef.				
1.	61.54	8.28	18.75	n.best.
2.	61.76	9.36	22.75	2.13
ber. für				
LiSeAr	65.25	8.83	23.83	2.09
LiSeAr·1THF	65.49	9.25	19.57	1.72
LiSeAr·2THF	65.67	9.54	16.60	1.46
LiSeAr·3THF	65.79	9.76	14.42	1.23

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6) δ 7.5 (s, 2H), 2.05 (s, 18H), 1.28 (s, dieses Signal wird von einem Multiplettsignal von THF überlagert); in einem nicht abgeschmolzenen NMR-Rohr sind nach einem Tag nur noch Signale für Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid zu beobachten.

4.2.14.1. Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium

Die Datensammlung erfolgte an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens AED 2. Dazu wurde ein farbloser Kristall der Verbindung mit den Abmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.1$ unter Schutzgas in ein Markröhrchen abgefüllt und vermessen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z=4$). Auf der Basis von 30 Reflexen wurden die Gitterkonstanten zu $a=10.890(1)\text{Å}$, $b=18.245(1)\text{Å}$ und $c=18.297(1)\text{Å}$ und $\alpha=116.92(1)^\circ$, $\beta=90.98^\circ$ und $\gamma=90.08^\circ$ bestimmt. Das Volumen der Elementarzelle beträgt 3240.82 Å^3 . Die Intensitäten von 7860 Reflexen wurden nach dem ω -Verfahren (MoK_α , $\lambda=71.069\text{pm}$) gemessen. Im Bereich von $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$ wurden 3461 Reflexe mit $I > 1.5\sigma(I)$ beobachtet, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte auf einer MicroVAX II mit dem Programmsystem SHELX 76. Die Struktur wurde mit

Hilfe direkter Verfahren gelöst. Der R-Wert konvergierte bei der letzten Verfeinerung (alle Atome, abgesehen von den aromatischen C-Atomen wurden anisotrop verfeinert) nach $R=0.069$, $R_w=0.051$. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem U-Wert bei der Verfeinerung berücksichtigt.

4.2.15. Darstellung von Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)phosphan



Ansatz: 4.0 g (6.15 mmol) ArSe-SeAr

12.3 ml einer 1 M Lösung von LiEt₃BH in THF

2.23 g (12.3 mmol) Di-tert-butylchlorphosphan

Aus den angegebenen Mengen des Diselenids und der LiEt₃BH-Lösung wird nach 4.2.14. 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium bereitet. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der farblose Rückstand in 30 ml THF aufgenommen und tropfenweise mit 2.23 g Di-tert-butylchlorphosphan in 10 ml THF versetzt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung schwach gelb. Man läßt drei Stunden bei Zimmertemperatur rühren, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den Rückstand zweimal mit je 15 ml Pentan. Man engt die vereinigten Pentanphasen auf 10 ml ein und kristallisiert daraus. Danach wird aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.79 g (65.5%)

Fp: 76⁰ C

Elementaranalyse (Mm: 469.60)

	%C	%H	%P
ber.:	66.50	10.09	6.59
gef.:	66.27	9.93	6.41

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6) δ 7.4 (s, 2H), 1.84 (s, 18H), 1.35 (s, 9H), 1.24 (s, 9H), 1.12 (s, 9H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6) δ 106.1 (s), $^1J(^1\text{H}, ^{77}\text{Se})$: 222.3 Hz

Massenspektrum (EI, 70 eV): 470 (M^+ , 25%), 413 (4%), 357 (68%), 324 (70%), 301 (38%), 229 (50%), 169 (59%), 89 (73%), 57 (100%).

4.2.16. Darstellung von Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan



Ansatz: 3 g (4 mmol) ArTe-TeAr

8 ml einer 1 M LiEt_3BH -Lösung in THF

1.45 g 8 (mmol) ClP^tBu_2

3 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid werden in 20 ml THF aufgenommen und bei Zimmertemperatur tropfenweise mit 8 ml einer 1 M Lithiumtriethylborhydrid-Lösung in THF bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt. Während des Zutropfens entwickelt sich Wasserstoff. Man zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und trocknet den schwach gelben Rückstand zur Entfernung des Borans 2 Stunden im Vakuum. Der getrocknete Niederschlag wird in THF aufgenommen und tropfenweise mit 1.45 g Di-tert-butylchlorphosphan versetzt. Dabei färbt sich die Lösung schwach rot. Man läßt über Nacht

rühren, zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und extrahiert den Rückstand mit 30 ml Pentan. Bei -18°C fällt zunächst wenig Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid aus, das durch Spuren von eingeschleppten Sauerstoff entstanden ist. Nach Abfiltrieren und Einengen der Pentanlösung auf 20 ml erhält man bei -18°C 2.4 g (57.6%) der Titelverbindung.

Fp: $86-88^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6) δ 7.34 (s, 2H), 1.73 (s, 18H), 1.25 (s, 9H), 1.18 (s, 9H), 1.05 (s, 9H)

$^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6) δ 105 (s), $^1J(^{31}\text{P}, ^{125}\text{Te})$: 462.2 Hz

Massenspektrum (EI, 70 eV): 520 (M^+ , 18%), 407 (6%), 374 (12%), 275 (67%), 219 (3%), 161 (7%), 57 (100%)

4.2.17. Darstellung von Diisopropyl-(2,4,6-tri-tert-butylphenyltelluro)phosphan



Ansatz: 2.8 g (3.75 mmol) ArTe-TeAr

7.5 ml einer 1 M LiEt_3BH -Lösung in THF

1.14 g (7.5 mmol) $\text{ClP}^i\text{prop}_2$

Aus Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid und Lithium-triethylborhydrid wird nach 4.2.16. 2,4,6-Tri-tert-butylphenyltellurolithium dargestellt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Niederschlag in 20 ml THF aufgenommen und tropfenweise mit 1.14 g Chlorodiisopropylphosphan versetzt. Man läßt über Nacht bei Zim-

mer Temperatur rühren, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den Rückstand in 30 ml Pentan auf. Nach Kristallisation von ArTe-TeAr bei -18°C wird die Lösung auf 15 ml eingeeengt und die Titelverbindung bei -18°C in einer Ausbeute von 2.5 g (67.7%) kristallisiert.

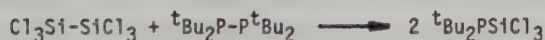
Fp: $80-82^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6) δ 7.4 (s), 1. - 1.5 (komplizierte Signalgruppe)

$^{31}\text{P-NMR}$ (Benzol- d_6) δ 67.5, $^1J(^{31}\text{P}, ^{125}\text{Te})$: 405 Hz

Massenspektrum (EI, 70 eV): 492 (5%), 405 (12%), 374 (32%), 249 (6%)

4.2.18. Darstellung von Di-tert-butyl(trichlorsilyl)phosphan



Ansatz: 5.36 g (18.48 mmol) Tetra-tert-butylidiphosphan

10.5 g (39.03 mmol) Hexachlordisilan

Die angegebenen Komponenten werden bei Zimmertemperatur zusammengegeben und 30 Stunden bei 80°C gerührt. Der Fortgang der Reaktion läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen: nach 30 Stunden ist das Pseudo-Triplett des Diphosphans verschwunden. Die schwach gelbe Flüssigkeit wird anschließend fraktionierend destilliert. Man erhält das gewünschte Produkt bei 87°C (0.1 mbar).

Ausbeute: 7.3 g (70.6 %, bezogen auf die eingesetzte Menge Diphosphan)

Kp: 87⁰ C/ 0.1 mbar

¹H-NMR (Benzol-d₆) δ 1.50 (d), ³J(¹H, ³¹P): 11.8 Hz

³¹P-NMR (Benzol-d₆) δ 20 (s), ¹J(²⁹Si, ³¹P): 121.3 Hz

IR-Spektrum (in Substanz zwischen CsI-Platten): ν_{as}-(SiCl₃): 580 cm⁻¹ (ss), ν_s-(SiCl₃): 458 cm⁻¹ (ss), ν-(P-Si): 428 cm⁻¹ (ss)

4.2.19. Darstellung von Di-tert-butyl(trichlorsilyl)phosphan-Silberbromid

Ansatz: 3.5 g (12.5 mmol) ^tBu₂(Cl₃Si)P

2.44 g (13 mmol) AgBr

Zu 3.5 g Di-tert-butyl(trichlorsilyl)phosphan in 20 ml Toluol werden unter Lichtausschluß 2.44 g frisch dargestelltes und getrocknetes Silberbromid gegeben. Man läßt 12 Stunden unter Lichtausschluß rühren. Nach dieser Zeit ist das Silberbromid nahezu vollständig gelöst. Man filtriert von nicht umgesetztem Silberbromid ab und fällt das koordinierte Phosphan aus Toluol/Pentan (3:1) als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 4.3 g (73.6%, bezogen auf eingesetztes Phosphan)

Elementaranalyse (Mm 467.44)

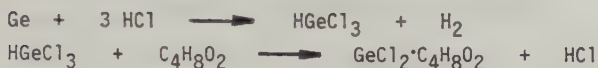
	%C	%H	%Ag
gef.	20.70	3.98	23.15
ber.	20.56	3.88	23.08

¹H-NMR (Benzol-d₆) δ 1.55 (d) ³J(¹H, ³¹P): 15 Hz

³¹P-NMR (Benzol-d₆) δ 20 (q), ¹J(³¹P, ¹⁰⁷Ag): 433.7 Hz

¹J(³¹P, ¹⁰⁹Ag): 496.6 Hz

4.2.20. Darstellung von Germaniumdichlorid-Dioxan



Ansatz: 50 g (0.69 mol) Germaniumpulver

70 g (0.80 mol) 1,4-Dioxan

Ein ca. 90 cm langes Duran-Glasrohr (Innendurchmesser 5 cm) wird abwechselnd mit Glaswolle und Germaniumpulver beschickt, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Germaniums im Reaktionsraum zu erhalten. Durch das Glasrohr wird, während es im Röhrenofen auf 400 - 425⁰ C erhitzt wird, Argon geleitet. Ist die Reaktionstemperatur erreicht, läßt man Chlorwasserstoff durch die Apparatur strömen. Am Ausgang des Ofens kondensiert in einem gekrümmten Rohr Germanochloroform, das in einem auf -75⁰ C gekühlten Schlenkkolben aufgefangen wird. Nach 8 - 10 Tagen ist keine Kondensation mehr zu beobachten. Da die Gase nicht getrocknet wurden, wird im Schlenkkolben auch etwas Wasser aufgefangen. Man trennt in einem Scheidetrichter die Germanochloroformphase von der wässrigen Phase und tropft anschließend zu Germanochloroform unter Eiskühlung und kräftigem Rühren 70 g 1,4-Dioxan. Spontan fällt ein weißer Niederschlag aus, von dem das überschüssige 1,4-Dioxan im Hochvakuum entfernt wird.

Ausbeute: 75.5 g (47 %; bezogen auf eingesetztes Germanium)

Zersetzungspunkt: 210⁰ C

4.2.21. Reaktion von 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium mit Germaniumdichlorid-Dioxan

Ansatz: 4.14 g (6.4 mmol) ArSe-SeAr

13 ml einer 1 M LiEt₃BH-Lösung in THF

1.48 g (6.4 mmol) GeCl₂-Dx

a) 4.14 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid werden mit einer Lithiumtriethylborhydridlösung bis zur Entfärbung versetzt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den farblosen Rückstand in Toluol auf. Bei Zimmertemperatur werden portionsweise 1.48 g Germaniumdichlorid-Dioxan zugegeben. Die Lösung färbt sich zunächst rot, hellt dann immer weiter auf und ist nach einer Stunde hellgelb gefärbt. Man zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und extrahiert den gelborangenen Rückstand dreimal mit je 20 ml Pentan. Daraus lassen sich 2.3 g eines gelborangenen Feststoffes kristallisieren, der neben Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)seleno)german noch Verbindungen höherer Massenzahlen enthält.

Massenspektrum (EI, 70 eV): 903, 845, 792, 658, 650, 631, 549, 447

¹H-NMR: δ 7.3 - 7.6 (m), 6 Signale im aliphatischen Bereich 1.2 - 1.9, darunter ArSe-SeAr und (ArSe)₂GeCl₂

b) 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium wird wie unter a) beschrieben dargestellt. Nachdem die Verbindung in Toluol aufgenommen ist, wird auf -70⁰ C abgekühlt und bei dieser Temperatur portionsweise Germaniumdichlorid-Dioxan zugegeben. Dabei färbt sich die Lösung schwach rot. Man läßt zwei Stunden bei -70⁰ C rühren und anschließend auf Zimmertemperatur erwärmen; dabei färbt sich die Lösung gelb. Das

Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Die Pentanphase wird aufgeteilt und ein Teil aus Pentan kristallisiert, der andere an getrocknetem Kieselgel 60 chromatographiert. Durch die chromatographische Trennung werden ArSe-SeAr und $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ erhalten; die Produktverteilung des aus Pentan kristallisierenden Feststoffs ist nach Massenspektren wie bei a), zusätzlich treten Massen oberhalb von $m/e = 1000$ auf. Nach dreimaliger Kristallisation aus Pentan werden 0.6 g eines gelben Feststoffes erhalten, dessen Daten im Folgenden aufgeführt sind:

Fp: $155 - 165^0 \text{ C}$

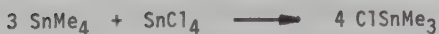
Elementaranalyse:

%C	%H	%Cl
57.58	8.17	0.12

Massenspektrum (EI, 70 eV): 1056 (4%), 839 (8%), 808 (1%), 658 (14%), 447 (22%), 245 (20%), 189 (25%), 133 (21%), 57 (100%)

$^1\text{H-NMR}$: δ 7.3 - 7.5, (m); 1.2 - 1.8, (m)

4.2.22. Darstellung von Chlortrimethylstannan



Ansatz: 35.8 g (0.2 mol) Tetramethylstannan

17 g (0.065 mol) Zinntetrachlorid

Die angegebenen Komponenten werden ohne Lösungsmittel bei 80^0 C 12 Stunden gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rück-

stand fraktionierend destilliert. Um eine Kristallisation von Chlortrimethylstannan in der Destillationsbrücke zu verhindern, wird die Brücke während der Destillation mit einem Föhn ständig erwärmt.

Ausbeute: 36.5 g (91.6%)

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6) δ 0.23; $^1\text{J}(^1\text{H}, ^{117}\text{Sn})$: 56 Hz
 $^1\text{J}(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn})$: 60 Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6) δ -1.78

4.2.23. Darstellung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan



Ansatz: 3.2 g (4.9 mmol) ArSe-SeAr

10 ml einer 1 M LiEt₃BH-Lösung in THF

1.95 g (9.8 mmol) ClSnMe₃

Zu 3.2 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid werden tropfenweise bis zur Entfärbung 10 ml einer 1 M Lithiumtriethylborhydrid-Lösung gegeben. Dann werden bei Zimmertemperatur 1.95 g Chlortrimethylstannan, gelöst in 10 ml THF zuge-
 tropft. Nach 12 Stunden Rühren bei Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der schwach gelb gefärbte Rückstand zweimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Nach Fällung aus Pentan erhält man die Titelver-
 bindung als schwach gelbes Öl, das nach wenigen Tagen erstarrt.

Ausbeute: 3.6 g (76%)

Fp: 66-67° C

Elementaranalyse (Mm. 488.21)

	%C	%H	%Sn
gef.	51.59	7.65	24.15
ber.	51.66	7.85	24.31

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6) δ : 7.45 (s, 2H), 1.75 (s, 18H), 1.30 (s, 9H), 0.5 (s, 9H); $^2\text{J}(^1\text{H}, ^{117}\text{Sn})$: 51 Hz,
 $^2\text{J}(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn})$: 54 Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6) δ : 155.3, 148.35, 121.92, (124); aromat. C; / 39.05, 34.85, 32.77, 31.50, -5.13; aliphatic C

Massenspektrum (EI, 70 eV): 488 (M^+ , 16%), 473 (0.5%), 417 (46%), 387 (3.5%), 361 (9%), 305 (3%), 215 (9%), 165 (67%), 150 (8%), 135 (21%), 57 (100%)

4.2.24. Darstellung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)silan



Ansatz: 3.0 g (4.6 mmol) ArSe-SeAr

9.5 ml einer 1 M LiEt_3BH -Lösung in THF

1.3 g (11.9 mmol) ClSiMe_3

3 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid werden in 10 ml THF aufgenommen und tropfenweise mit 9.5 ml einer 1 M Lithiumtriethylborhydrid-Lösung bei Zimmertemperatur versetzt. Nach vollständiger Entfärbung werden 1.3 g Chlortrimethylsilan, gelöst in 10 ml THF, zu der Lösung getropft. Nach 12 Stunden Rühren bei Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel von der schwach gelb gefärbten Lösung unter vermindertem

Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile erhält man das Produkt als schwach gelbes Öl, das nach den Integralen im ^1H -NMR-Spektrum noch zu etwa 5% mit Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid verunreinigt ist.

Ausbeute: 1.5 g (82.1%)

^1H -NMR (Benzol- d_6) δ 7.45 (s, 2H), 1.73 (s, 18H), 1.30 (s, 9H), 0.11 (s, 9H).

Massenspektrum (EI, 70eV): 398 (M^+ , 1%), 326 (58%), 311 (26%), 270 (45%), 255 (100%), 213 (38%), 199 (34%), 73 (6%), 58 (100%), 43 (100%)

4.2.25. Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan mit Germaniumdichlorid-Dioxan

Ansatz: 3.5 g (7.2 mmol) ArSeSnMe_3

0.83 g (3.6 mmol) $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dx}$

Beide Komponenten werden in THF aufgenommen und auf 40 $^\circ$ C erwärmt. Die Lösung färbt sich hellgelb. Nach zwei Stunden Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der feste Rückstand auf 40 $^\circ$ C erwärmt und die flüchtigen Bestandteile in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage aufgefangen. Daraus läßt sich Chlortrimethylstannan ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen. Der Rückstand wird aus Pentan kristallisiert. Man erhält 1.3 g eines orangenen Feststoffes.

Massenspektrum (EI, 70eV): 1042, 861, 813, 792, 783, 757, 701, 650, 593, 571

^1H -NMR-Spektrum: δ 7.35 - 7.6 (m), 1.2 - 1.8 (m); darunter Signale für ArSe-SeAr , ArSeSnMe_3 und $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$.

4.2.25.1 Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyl-seleno)stannan mit Zinndichlorid

Ansatz: 3.5 g (7.2 mmol) ArSeSnMe_3
0.68 g (3.6 mmol) SnCl_2

Die angegebenen Komponenten werden bei Zimmertemperatur in THF aufgenommen und anschließend auf 40°C erwärmt. Dabei färbt sich die Lösung braunrot. Es werden 5 Stunden bei 40°C gerührt; anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braunrote Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösung ist intensiv rot gefärbt. Aus Pentan und Toluol werden auch nach mehreren Kristallisationsversuchen lediglich rote Öle erhalten. Massenspektren und ^1H -NMR-Spektren dieser Öle zeigen im wesentlichen die Ausgangsverbindung an. Auch mehrtägige Umsetzung in THF führt zu keiner Veränderung der Zusammensetzung des roten Öls.

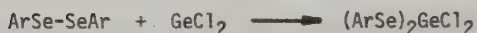
4.2.26. Umsetzung von Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyl-seleno)silan mit Germaniumdichlorid-Dioxan

Ansatz: 3.2 g (8 mmol) ArSeSiMe_3
0.93 g (4 mmol) $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dx}$

Die angegebenen Komponenten werden bei Zimmertemperatur in 30 ml THF aufgenommen. Die Lösung färbt sich zunächst weinrot. Die Farbe der Lösung ändert sich allmählich und ist nach einer Stunde hellgelb. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und aus Pentan kristallisiert. Man erhält 1.5 g eines

gelben Feststoffs, der nach massenspektroskopischen Daten ArSe-SeAr und $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ enthält. Mit Hilfe der HPLC-Chromatographie lassen sich auf einer Polyglosilsäule vier Produkte im Verhältnis 50:20:10:10 nachweisen, von denen ArSe-SeAr und $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$ präparativ abgetrennt werden können.

4.2.27. Darstellung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german



Ansatz: 5.0 g (7.7 mmol) ArSe-SeAr

1.78 g (7.7 mmol) $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dx}$

5 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid und 1.78 g Germaniumdichlorid Dioxan werden in 100 ml Toluol sechs Stunden bei 80°C gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung allmählich von orange nach leuchtend gelb. Man zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und nimmt den gelben Rückstand in Pentan auf. Bei -18°C fallen gelbe, plättchenförmige Kristalle der Titelverbindung aus. Aus der Mutterlauge können weitere Kristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 4.95 g (81%)

Fp: $206 - 208^\circ\text{C}$

Elementaranalyse (Mm. 792.32)

	%C	%H	%Cl
gef.	54.41	7.29	9.10
ber.	54.57	7.38	8.94

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol-d_6) δ 7.52 (s, 4H), 1.70 (s, 36H), 1.26 (s, 18H)

^{13}C -NMR (Benzol- d_6) δ 31.42, 33.43, 35.2, 39.03, 123.3, 152.1, 156.4

IR (KBr-Pressling)

3095 (w), 2965 (ss), 1590 (s), 1546 (m), 1527 (w), 1487 (s), 1412 (sh), 1398 (s), 1368 (s), 1284 (w), 1259 (m), 1245 (s), 1229 (s), 1205 (m), 1153 (w), 1137 (m), 1038 (w), 1011 (m), 928 (w), 902 (w), 881 (m), 771 (w), 746 (m), 651 (w), 402 (s), 301 (m), 260 (sh)

Massenspektrum (EI, 70 eV): 798 (M^+ , 5.8%), 650 (2.3%), 413 (9.5%), 324 (18.3%), 245 (5.5%), 229 (86.5%), 213 (23.9%), 187 (7.5%), 131 (11.8%), 91 (10%), 57 (100%)

Massenspektrum (CI, Isobutan, Auswahl): 793 ($M^+ + 1$, 8%), 757 (16%), 701 (13%), 645 (22%)

4.2.28. Umsetzung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Magnesium

Ansatz: 3.2 g (4.9 mmol) $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$

0.12 g (4.9 mmol) Magnesium

3.2 g Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german werden in 20 ml THF gelöst und mit 0.12 g Magnesium versetzt. Nach 12 Stunden Rühren bei 40 $^{\circ}\text{C}$ ist das Magnesium vollständig verbraucht und die Lösung intensiv rot gefärbt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wird massenspektrometrisch und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht; die Ausgangsverbindung ist vollständig umgesetzt. Neben den

bekannten Massen und den NMR-Signalen von ArSe-SeAr , das sich als einzige Verbindung durch Kristallisation aus Pentan isolieren läßt, findet man im Massenspektrum Signale bei $m/e = 1000, 880, 760, 704$ und 501 . Ein unter Schutzgas auf einer RP 18-Säule mit dem Eluenten n -Heptan aufgenommenes HPLC zeigt sechs Verbindungen an, deren Retentionszeiten aber so ähnlich sind, daß eine präparative Trennung nicht möglich ist.

4.2.29. Umsetzung von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Kaliumcyclooctatetraenid

Ansatz: 5.36 g (6.8 mmol) $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$
0.73 g (7 mmol) C_8H_8
0.54 g (14 mmol) Kalium

Die angegebene Menge Cyclooctatetraen wird bei 0°C in 15 ml THF gelöst und das Kalium in kleinen Portionen zugegeben. Man läßt zwei Stunden bei dieser Temperatur rühren, verdünnt mit weiteren 15 ml THF, überführt die braunrote Suspension in einen Tropftrichter und tropft bei -60°C zu 5.36 g Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german in 40 ml THF. Man läßt die Reaktionslösung auf Zimmertemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und nimmt den Rückstand in 40 ml Toluol auf. Vom weißen Niederschlag wird mit einer feinporigen Umkehrfritte abfiltriert, das Toluol bis auf 20 ml eingeeengt und die Lösung bei -18°C aufbewahrt. Man erhält 3.6 g eines rotorangenen Feststoffs, der nach Integralen eines ^1H -NMR-Spektrum 50% Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid enthält. Auch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol oder Pentan führt nicht zu einer sauberen Abtrennung von ArSe-SeAr . Im Massenspektrum (EI, 70 eV) erscheinen neben den Signalen für ArSe-SeAr

Fragmente mit breitgefächerter Isotopenverteilung bei $m/e = 1126, 1009, 965, 722, 623, 607, 481$ und 455 .

4.2.30. Reduktion von Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german mit Lithiumnaphtalid

Ansatz: 3.2 g (4.9 mmol) $(\text{ArSe})_2\text{GeCl}_2$

Zu einer frisch bereiteten Naphtalin/Lithium-Verbindung in THF werden bei -60°C 3.2 g Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german in 20 ml THF getropft. Bei Erwärmen auf Zimmertemperatur fällt allmählich elementares Germanium aus. Man entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, sublimiert Naphtalin im Vakuum ab und extrahiert den Rückstand mit Pentan. Aus dem Pentanextrakt läßt sich lediglich Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid nachweisen.

4.2.31. Darstellung von Pentacarbonyl(bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)germylen)wolfram(0)



Ansatz: 3.25 g (5 mmol) ArSe-SeAr

10 ml einer 1 M LiEt_3BH -Lösung in THF

1.16 g (5 mmol) $\text{GeCl}_2\text{-Dx}$

1.76 g (5 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$

Die angegebene Menge Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid wird in 5 ml THF suspendiert und tropfenweise mit 10 ml der erwähnten Lithiumtriethylborhydridlösung versetzt. Nach

vollständiger Zugabe wird mit 20 ml THF verdünnt und die Lösung auf -70°C gekühlt. Man gibt 1.16 g Germaniumdichlorid-Dioxan zu der Lösung, die sich dabei schwach rot färbt. Dieses Reaktionsgemisch wird 1 1/2 Stunden bei -50°C gerührt und dann tropfenweise mit einer frisch bereiteten Lösung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram(0) versetzt. Man läßt über Nacht auf Zimmertemperatur erwärmen, extrahiert den Rückstand mit Toluol und läßt bei -18°C kristallisieren. Das auf diese Art gewonnene Produkt ist noch zu 30% mit Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid verunreinigt. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan/Toluol (3:1) führt zu der analytisch reinen Titelverbindung.

Ausbeute: 2.3 g (44%)

Zersetzungspunkt: 185°C

Elementaranalyse (Mm. 1045.32)

	%C	%H	%W
gef.	47.02	5.62	17.94
ber.	47.11	5.60	17.59

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6) δ 7.57, 7.59, 1.28, 1.49, 1.58, 1.63, 1.67; Integral Arom.:Integral Aliph. = 4:54

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6 , 90 MHz): δ 200.45, 194.83, 154.71, 153.45, 152.59, 151.08, 150.64, 148.84, 130.54, 124.16, 123.03, 122.64, 121.15, 39.23, 38.91, 38.54, 35.14, 35.07, 35.00, 33.14, 32.91, 31.19, 31.56, 31.29, 31.52

Massenspektrum (EI, 70 eV, zusätzlich in Klammern Intensitäten bei 22 eV): 1046 (M^+ , 2.3%, (18%)); 906 (0.1%, (/)); 850 (0.2%, (/)); 721 (4%, (17.5%)); 693 (1%, (3.5%)); 665 (23.5%, (90%)); 609 (10.5%, (11%)); 581 (3%, (1%)); 553 (8%, (1%)); 525 (4.5%, (/)); 397 (17.8%, (88%)); 341 (12%, (25%)); 229 (8%, (100%)); 57 (100%, (66%))

Massenspektrum (CI, Isobutan): 721 (76%), 665 (36%), 245 (100%)

IR-Spektrum (KBr-Pressling)

2960(s), 2905(m), 2865(m), 2071(s), 1986(sh), 1951(vs), 1585(m), 1545(w), 1478(m), 1453(m), 1388(m), 1358(m), 1235(m), 1208(m), 1186(w), 1128(m), 1010(m), 923(w), 876(m), 742(w), 646(w), 572(s), 405(w), 380(m), 313(w), 270(w)

4.2.32. Darstellung von Pentacarbonyl(dichlor(tetrahydrofuran)germylen)wolfram(0)

Ansatz: 3.52 g (10 mmol) $W(CO)_6$

2.31 g (10 mmol) $GeCl_2 \cdot Dx$

In einer Photoapparatur werden 3.52 g Wolframhexacarbonyl 45 min mit einer Quecksilbermitteldrucklampe belichtet. Zur Vermeidung von Rückreaktionen wird nach Abschluß der Belichtung 10 min durch die gelbe Lösung Argon geleitet. Anschließend wird die Lösung aus 2.31 g Germaniumdichlorid Dioxan gegeben und dieses Gemisch eine Stunde bei 40⁰ C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand mit einer Mischung aus 50 ml Methylcyclohexan/50 ml Pentan extrahiert. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und nicht umgesetztes Wolframhexa-

carbonyl durch Sublimation bei Raumtemperatur entfernt. Die Titelverbindung erhält man durch Kristallisation aus Toluol /Pentan (3:1).

Ausbeute: 3.9 g (72.3%)

Fp: 104⁰ C (Lit. 104-106⁰ C)

IR-Spektrum (Nujol): 2075(m), 1980(m), 1950(vs,br), 1905(sh)

4.2.33. Umsetzung von Pentacarbonyl(dichlor(tetrahydrofuran)germylen)wolfram(0) mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium

Ansatz 3.0 g (5.6 mmol) (CO)₅WGeCl₂-THF

1.8 g (2.8 mmol)ArSe-SeAr

2.8 ml einer 1 M LiEt₃BH-Lösung in THF

In 10 ml THF werden 1.8 g Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid gelöst und tropfenweise mit 2.8 ml einer 1 M Lithiumtriethylborhydridlösung in THF versetzt. Bei -70⁰ C werden dazu 3 g (CO)₅WGeCl₂ THF, gelöst in 15 ml THF innerhalb von 1/2 Stunde getropft. Die Reaktionslösung färbt sich dabei intensiv rot. Man läßt auf Zimmertemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und extrahiert den braunroten Rückstand zweimal mit je 15 ml Toluol. Die Toluolphasen werden vereinigt und auf 15 ml eingeeengt. Es fallen bei -18⁰ C 1.6 g eines amorphen, braunroten Feststoffes, dessen IR-Spektrum bereits auf mehrere Verbindungen hindeutet. Das Massenspektrum zeigt, daß neben ArSe-SeAr auch (ArSe)₂GeCl₂ und Verbindungen mit höherer Massenzahl entstanden sind. Die Abtrennung oder Anreicherung einer Substanz war durch Kristallisation aus Toluol nicht zu erreichen.

IR-Spektrum (in Pentan zwischen NaCl-Platten), $\nu(\text{C-O})$, cm^{-1} :
2075 (m), 2070(m), 2040 (w), 2035 (w), 1983 (s), 1960 (s),
1940 (sh), 1890 (m)

Massenspektrum (EI, 70eV): 1013 (0.5%), 909 (1%), 792 (3%),
721 (3%), 665 (5%), 650 (2%), 413 (4%), 397 (12%), 324 (3%),
245 (10%), 229 (35%), 57 (100%)

4.2.34. Darstellung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen



Ansatz: 9.68 g (29.8 mmol) ArBr

19 ml einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in Hexan

3.1 g (13.4 mmol) Germaniumdichlorid-Dioxan

2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium wird wie in 4.2.2. beschrieben dargestellt. Nach Waschen des Niederschlags mit PE 40/60 wird die lithiumorganische Verbindung in 150 ml Toluol aufgenommen; zu der auf -70°C gekühlten Lösung werden portionsweise 3.1 g Germaniumdichlorid-Dioxan im Argon-Gegenstrom gegeben. Dabei färbt sich die Reaktionlösung intensiv rot. Man läßt vier Stunden bei der angegebenen Temperatur rühren, bewahrt die Lösung über Nacht bei -55°C auf, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht -10°C übersteigt, gibt auf den orangeroten Rückstand auf -50°C vorgekühltes PE 40/60 und läßt das entstandene Lithiumchlorid bei -55°C absitzen. Die rote Lösung wird von LiCl abdekantiert, auf 80 ml eingeeengt, von nachgefallenem LiCl wird noch einmal abde-

kantiert und die auf 40 ml eingeeengte Lösung bei -55°C aufbewahrt. Das nach vier Tagen ausgefallene orangerote Rohprodukt wird aus 20 ml PE 40/60 umkristallisiert. Man erhält 2.3 g (30.4%) des orangeroten Produkts, das in Benzol bei -18°C über Monate die rote Farbe behält.

Elementaranalyse (Mm: 563.49)

	%C	%H
gef.	76.52	10.13
ber.	76.74	10.38

^1H -NMR (Benzol- d_6) δ 7.37 (4H), 1.32 (18H), 1.29 (36H)

^{13}C -NMR (Benzol- d_6) δ 31.40, 34.11, 34.63, 39.17, 122.38, 150.22, 158.37

4.2.35. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen mit 2,3-Dimethylbutadien

Ansatz: 8.2 g (25.2 mmol) ArBr

16 ml einer 1.6 M N-Butyllithiumlösung in Hexan

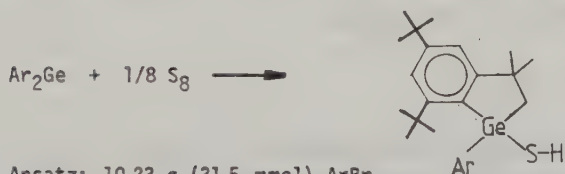
2.9 g (12.5 mmol) $\text{GeCl}_2\text{-Dx}$

1.23 g (25 mmol) 2,3-Dimethylbutadien

Eine Lösung des Germylens wird nach 4.2.34 dargestellt. Bei -70°C werden 1.23 g 2,3-Dimethylbutadien aus einer Einwegspritze zu der Reaktionslösung getropft. Man läßt langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Nach 15 - 16 Stunden ist die Lösung vollständig entfärbt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand zweimal mit je 80 ml PE 40/60 extrahiert und der Petrolether auf 60 ml

eingeeengt. Daraus fallen bei -18°C 5.4 g eines farblosen Feststoffes, dessen spektroskopische Daten identisch sind mit dem in 4.2.38. beschriebenen Produkt. Es wird kein Hinweis auf die Addition von 2,3-Dimethylbutadien gefunden.

4.2.36. Additionsreaktion von elementarem Schwefel an Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen



Ansatz: 10.23 g (31.5 mmol) ArBr
 19.7 ml einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in Hexan
 3.5 g (15.2 mmol) $\text{GeCl}_2\cdot\text{Dx}$
 0.48 g (15.2 mmol) Schwefel

Zu einer aus den angegebenen Mengen bereiteten Lösung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium in 150 ml Toluol werden portionsweise 3.5 g Germaniumdichlorid-Dioxan im Argon-Gegenstrom gegeben. Die Lösung färbt sich intensiv rot. Man läßt 3 1/2 Stunden bei -70°C rühren und gibt dann 0.48 g elementaren Schwefel zu der Reaktionslösung. Nach langsamem Erwärmen auf 0°C und weiteren 2 Stunden Rühren bei dieser Temperatur ist die Lösung schwach gelb gefärbt. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur erwärmen, entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, extrahiert den Rückstand zweimal mit je 100 ml PE 40/60, engt die Petroletherlösung auf 60 ml ein und läßt bei -18°C kristallisieren. Es werden 6.38 g (68%) Rohprodukt erhalten, dessen elementaranalytische Daten bereits recht gut mit einer Verbindung der Zusammensetzung $(\text{Ar})_2\text{GeS}$ übereinstimmen, dessen NMR- und

Massenspektren allerdings noch Verunreinigungen mit 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol und höhermolekularen Verbindungen anzeigen. Nach HPLC-Daten ist die Titelverbindung zu 85% im Rohprodukt enthalten. Mehrfache Kristallisation aus Pentan bei 6⁰ C liefert 4.2 g (44.8%) der analytisch und spektroskopisch reinen Verbindung. Aus 500 mg des Rohproduktes werden mit Hilfe einer präparativen HPLC-Trennung an einer Polyglosilsäule mit dem Eluenten PE 40/60 350 mg des ebenfalls reinen Thiols gewonnen.

Fp: 188-190⁰ C

Elementaranalyse des Rohprodukts (Mm. 595.56):

	%C	%H	%S
gef.	72.01	9.43	5.65
ber.	72.59	9.82	5.39

Elementaranalyse der spektroskopisch reinen Verbindung:

	%C	%H	%S
gef.	72.40	9.65	5.46
ber.	72.59	9.82	5.39

Massenspektrum (CI,Isobutan): 597 (M⁺+1, 4%), 563 (100%), 507 (4%), 351 (2%)

Massenspektrum (EI,70eV): 563 (M⁺-HS, 10%), 547 (18%) 507 (4%), 351 (92%), 57 (100%)

IR-Spektrum (KBr-Pressling): 2960 (vs), 2905 (s), 2865 (s), 1587 (s), 1530 (m), 1480 (s), 1462 (s), 1415 (w), 1390 (s), 1359 (s), 1242 (w), 1231 (w), 1212 (m), 1135 (w), 1125 (w), 879 (m), 805 (w), 741 (m), 690 (w), 647 (w), 415 (m), 355 (m)

Raman: ν (S-H) 2580cm^{-1}

^1H -NMR (Benzol- d_6) δ 7.31 - 7.55 (4H, 2 AB-Systeme), 1.08 (9H), 1.18 (9H), 1.29 (9H), 1.31 (9H), 1.45 (3H), 1.64 (12H), 2.05 (2H, AB-System)

^{13}C -NMR (Benzol- d_6) δ 31.19, 31.36, 32.50, 33.53, 33.97, 34.35, 34.90, 36.76, 38.02, 38.56, 39.36, 40.03, 42.84, 119.98, 123.21, 123.32, 124.87, 150.02, 152.76, 153.35, 157.50, 158.42, 159.49

Zur Aufnahme der 2D-NMR-Spektren wurden ca. 120 mg der Verbindung in 1 ml Benzol- d_6 gelöst. Die gefundenen Korrelationen sind im Diskussionsteil dieser Arbeit beschrieben.

4.2.37. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)stannolen mit elementarem Schwefel

Ansatz: 8.3 g (25.5 mmol) ArBr

16 ml einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in Hexan

2.40 g (12.7 mmol) Zinndichlorid

0.41 g (12.7 mmol) Schwefel

Zu einer Lösung von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium in 130 ml Toluol werden bei -70°C 2,4 g Zinndichlorid im Argon-Gegenstrom gegeben. Dabei färbt sich die Lösung intensiv rot. Man läßt drei Stunden bei -70°C rühren und gibt dann portionsweise 0.41 g Schwefel zum Reaktionsgemisch. Beim langsamen Erwärmen ist die Lösung bereits bei -20°C voll-

ständig entfärbt. Abziehen des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstandes mit PE 40/60 und Kristallisation aus Pentan liefert 5.3 g (65%) einer farblosen Verbindung der Zusammensetzung Ar_2SnS .

Zersetzungspunkt: 185°C

Elementaranalyse (Mm. 641.66):

	%C	%H	%S
gef.	66.65	8.75	5.07
ber.	67.39	9.12	5.00

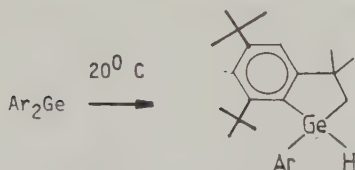
^1H -NMR-Spektrum (Benzol-d_6) δ 7.3 - 7.45 (m, 4H), 1.3 - 1.7 (m); Integral arom.H : aliphat.H = 4 : 54

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

2960 (ss), 2915 (s), 2875 (s), 1596 (s), 1536 (w), 1481 (s), 1463 (s), 1397 (s), 1368 (ss), 1266 (m), 1255 (s), 1218 (m), 1181 (w), 1132 (m), 1088 (w), 1030 (w), 942 (w), 907 (m), 885 (m), 817 (w), 749 (m), 722 (m), 650 (m), 572 (w), 478 (w), 395 (m), 338 (m)

Massenspektrum (EI, 70eV): 1034 (4%), 793 (1%), 643 (8%), 609 (16%), 397 (6%), 245 (40%), 229 (80%), 203 (22%), 57 (100%)

4.2.38. Folgereaktionen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-germylen bei Zimmertemperatur



Ansatz: 7.9 g (24.3 mmol) ArBr

15.2 ml einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in Hexan

2.6 g (11.3 mmol) $\text{GeCl}_2\text{-Dx}$

Eine aus den angegebenen Mengen bereitete Suspension von 2,4,6-Tri-tert-phenyllithium wird in 120 ml Toluol gelöst und bei -70°C portionsweise mit 2.6 g Germaniumdichlorid-Dioxan im Argon-Gegenstrom versetzt. Man läßt die Reaktionslösung auf Zimmertemperatur erwärmen und rührt 24 Stunden. Dabei färbt sich die Lösung allmählich hellgelb. Man destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab, extrahiert den Rückstand mit PE 40/60 und kristallisiert zweimal aus Pentan. Man erhält 4.3 g (67.5%) des farblosen Produkts.

Fp: $182 - 183^\circ \text{C}$

Elementaranalyse (Mm. 563.49)

	%C	%H
gef.	76.58	10.03
ber.	76.74	10.38

Massenspektrum (EI, 70 eV): 564 (M^+ , 4.8%), 547 (1%), 507 (1%), 319 (92%), 57 (100%)

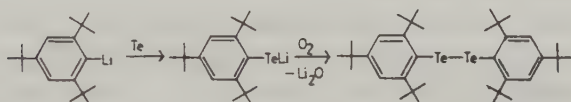
IR (Nujol, KBr-Platten): ν -(Ge-H) 2080 cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum (Benzol- d_6) δ 1.00 (s,9H), 1.04 (s,9H), 1.26 (s,3H) 1.33 (s,9H), 1.34 (s,9H), 1.65 (s,9H), 1.74 (s,9H), AB-System der CH_2 -Gruppe etwa bei 1.75, 6.2 (pseudo-t,1H), 7.37 - 7.51 (m,4H)

^{13}C -NMR (Benzol- d_6) δ 29.64, 31.36, 31.49, 32.37, 33.54, 33.88, 34.50, 34.83, 37.51, 38.95, 43.4, 118.7, 122.5, 123.4, 123.7, 148.8, 152.2, 154.8, 157.9, 159.5, 160.4

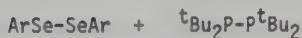
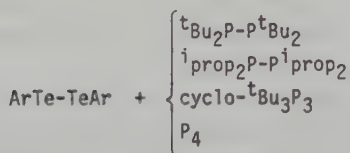
5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das sterisch überladene Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid dargestellt werden:



Neben einer vollständigen Charakterisierung einschließlich einer Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung gelang es damit erstmals, die Rotationsbarriere in einem Ditellurid mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie quantitativ zu bestimmen.

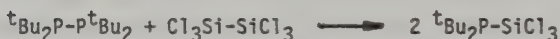
Nach dem oben genannten Syntheseprinzip wurde auch Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diselenid erhalten, eine Verbindung, die bereits 1968 von W. Rundel erwähnt, dort allerdings auf einem anderen Weg dargestellt wurde. Mit beiden Dichalkogeniden wurden Versuche zur Dismutation mit unterschiedlichen Phosphanen durchgeführt:



Es konnte in keiner der Umsetzungen die gewünschten Dismutationsprodukte isoliert werden. Vielmehr führten die Reaktionen des Ditellurids bei erhöhter Temperatur zu Tellur-Insertionsprodukten, die massenspektrometrisch und ^{31}P -NMR-spek-

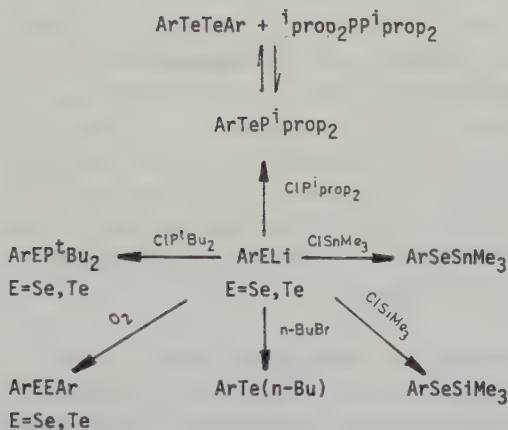
troskopisch nachgewiesen wurden. Lediglich mit Tetraisopropyldiphosphan ließ sich die Verbindung $\text{ArTe-P}^i\text{prop}_2$ in einem komplexen Produktgemisch identifizieren. Für das Ausbleiben von Dismutationsreaktionen ist vermutlich die geringe thermische Belastbarkeit des Ditellurids verantwortlich; bei Temperaturen oberhalb von 100°C scheidet sich aus Toluollösungen der Verbindung elementares Tellur ab. In Gegenwart von Phosphanen ist bereits bei Temperaturen um 60°C Tellurabscheidung zu beobachten. Mögliche Zerfallswege des Ditellurids werden anhand der gefundenen Zersetzungsprodukte in dieser Arbeit diskutiert. Mit elementarem Phosphor und bei der Reaktion des Diselenids mit Tetra-tert-butylidiphosphan werden keine Umsetzungen beobachtet.

Es gelang aber, Tetra-tert-butylidiphosphan in einer Dismutationsreaktion mit Hexachlordisilan umzusetzen und das gebildete Silylphosphan an Silberbromid zu koordinieren:



Neben einer korrekten Elementaranalyse belegt insbesondere das beobachtete ^{31}P -NMR-Spektrum eindeutig die Koordination des Phosphors an Silber.

Die Spaltungsreaktion der oben erwähnten Dichalkogenide mit Lithiumtriethylborhydrid führte zu Verbindungen des Typs ArELi ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$), die sich als Überträger der Arylchalkogenid-Gruppe auf andere Elemente hervorragend bewährten; unter anderem konnten auch Verbindungen wie ArE-PR_2 dargestellt werden, die auf dem Weg der oben beschriebenen Dismutationsreaktionen nicht erhalten werden konnten:



Mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium konnte erstmals eine Verbindung des Typs RSeLi röntgenographisch untersucht werden. Im Gegensatz zu $(\text{LiOAr}\cdot\text{OEt}_2)_2$, das im festen Zustand dimer und in dem Lithium von drei Sauerstoffatomen umgeben ist, ist die erwähnte Arylselenoverbindung monomer und Lithium besitzt die Koordinationszahl vier.

Zur Darstellung von freiem Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)germylen wurden mehrere Versuche, ausgehend von Germaniumdichlorid-Dioxan, mit den Reagenzien ArSeLi , ArSeSnMe_3 und ArSeSiMe_3 unternommen. In keinem Fall konnte ein Hinweis auf die Bildung der gewünschten Verbindung gefunden werden. Daher wurde versucht, das Germylen durch Reduktion einer Germanium(IV)-Verbindung herzustellen. Dazu wurde in einer

oxidativen Additionsreaktion die neue Verbindung Dichlor-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)german dargestellt und vollständig charakterisiert:

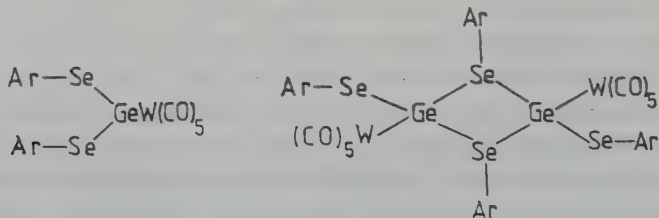


Aber auch die Umsetzung dieses Germans mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln wie Magnesium, Lithiumnaphtalid oder Kaliumcyclooctatetraenid führte nicht zu einem beständigen Di-(arylseleno)germylen.

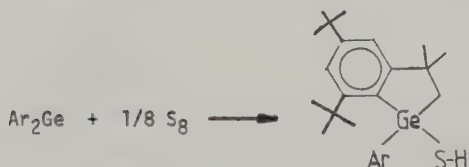
Daß aber das gesuchte Germylen bei tiefen Temperaturen im Verlauf der Reaktion von Germaniumdichlorid-Dioxan mit 2,4,6-Tri-tert-butylphenylselenolithium gebildet wird, konnte durch die Abfangreaktion mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram(0) gezeigt werden:



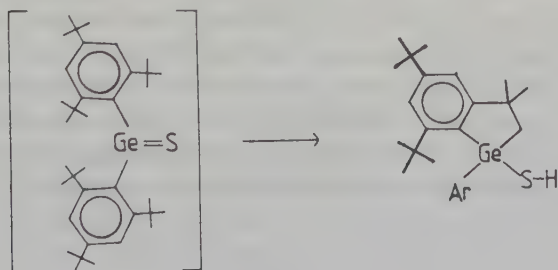
Der entstandene Komplex wurde durch korrekte Elementaranalyse und Massenspektren eindeutig charakterisiert. Das Verhalten des Wolframkomplexes in Lösung ist aber relativ kompliziert. Die beobachteten NMR-Daten lassen sich am besten mit dem Vorliegen sowohl der monomeren wie auch einer heteroatomverknüpften dimeren Form erklären:



Die Reaktion von 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium mit Germaniumdichlorid-Dioxan liefert Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)germylen, wenn auf peinlichen Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet wird und die Temperatur auch während der Aufarbeitung nicht -10°C übersteigt. Die Verbindung zeigt ausgesprochen einfache NMR-Spektren. Mit 2,3-Dimethylbutadien ist keine Reaktion zu beobachten. Umsetzung mit elementarem Schwefel aber führt zu 5,7-Di-tert-butyl-1-germa-3,3-dimethyl-1-(2',4',6'-tri-tert-butylphenyl)-indan-1-thiol:

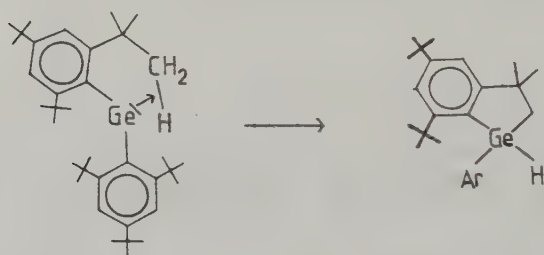


Die Bildung dieser Verbindung, deren Konstitution auch mit Raman- und 2D-NMR-Spektren aufgeklärt wurde, läßt sich durch Umlagerung des zunächst vermutlich gebildeten Germathions erklären (Ge-C- und S-H- Verknüpfung):



Die große Ähnlichkeit der 1D-NMR-Spektren des Germathiols mit den Spektren des Folgeprodukts von Bis(2,4,6-tri-tert-

butylphenyl)germylen bei Zimmertemperatur und das Auftreten einer Bande im Bereich für Ge-H- Schwingungen im IR-Spektrum machen es wahrscheinlich, daß durch intramolekulare Additionsreaktion des Germylens in die C-H- Bindung einer ortho-tert-Butylgruppe 5,7-Di-tert-butyl-1-germa-3,3-dimethyl-1-(2',4',6'-tri-tert-butylphenyl)-indan entsteht:



2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Substituenten an schweren Hauptgruppenelementen mit $3d^{10}$ oder $4d^{10}$ - Unterschale schränken die konformative Beweglichkeit und die Bereitschaft zu intermolekularer Assoziation ein. So werden die üblichen Assoziationswege von Verbindungen des Typs R_2Ge und $R_2Ge=S$ blockiert, zugleich werden aber durch "Cyclometallierungsreaktionen" neue Reaktionswege geöffnet, die die thermische Beständigkeit von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-substituierten Germaniumverbindungen erheblich einschränken.

Literaturverzeichnis

- 1.) T.T. Tidwell
Tetrahedron **34**, 1855 (1978)
- 2.) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch
Angew.Chem. **90**, 552 (1978)
- 3.) H. Köhler, A. Michaelis
Ber.dtsch.chem.Ges. **10**, 807 (1877)
- 4.) P. Ehrlich
Lancet **173**, 51 (1907)
- 5.) L.E. Gusel'nikov, N.S. Namethin
Chem.Rev. **79**, 529 (1979) und dort zitierte Literatur
- 6.) E.O. Fischer, H. Grubert
Z.Naturforsch.,TeilB **11**, 423 (1956)
- 7.) A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeld
J.Organomet.Chem. **7**, 97 (1967)
- 8.) J.L. Atwood, W.E. Hunter and A.H. Cowley, R.A. Jones,
C.A. Stewart
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 925 (1981)
- 9.) M. Grenz, E. Hahn, W.-W. du Mont, J. Pickardt
Angew.Chem. **96**, 69 (1984)
- 10.) P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger
Angew.Chem. **98**, 163 (1986)
- 11.) P.J. Davidson, M.F. Lappert
J.Chem.Soc, Chem.Comm. 317 (1973)
- 12.) M.J. Heeg, C. Janiak, J.J. Zuckerman
J.Am.Chem.Soc. **106**,4259(1984)
- 13.) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S.J. Miles, A.J. Thorne
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 480 (1984)
- 14.) R. West, M.J. Fink, J. Michl
Science **214**,1343(1981)

- 15.) A.G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst
R.K. Kallury
J.Chem.Soc., Chem. Commun. 191 (1981)
- 16.) M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters,
H.G. von Schnering
Angew.Chem. **96**, 311 (1984)
- 17.) S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally,
J.F. Blount
J.Am.Chem.Soc. **104**, 1150 (1982)
- 18.) a) S. Masamune, Y. Hanzawa, D.J. Williams
J.Am.Chem.Soc. **104**, 6136 (1982)
b) S. Collins, S. Murakami, J.T. Snow, S. Masamune
Tetrahedron Lett. **26**, 1281 (1985)
- 19.) S. Masamune, L.R. Sita, D.J. Williams
J.Am.Chem.Soc. **105**, 630 (1983)
- 20.) S. Masamune, L.R. Sita
J.Am.Chem.Soc. **107**, 6390 (1985)
- 21.) W. Ando, T. Tsumuraya
Tetrahedron Lett. **27**, 3251 (1986)
- 22.) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto
J.Am.Chem.Soc. **103**, 4587 (1981)
- 23.) a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto
Tetrahedron Lett. **41**, 3963 (1979)
b) Kristallstrukturanalyse von $\text{Ar}_2\text{P}(0)\text{Cl}$:
M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu,
T. Higuchi
Angew.Chem. **92**, 405 (1980)
- 24.) A. Bacareido, G. Bertrand, P. Mazerolles, J.-P. Majoral
J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1197 (1981)
- 25.) A.H. Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman M. Pakulski
J.Am.Chem.Soc. **105**, 5506 (1983)

- 26.) J.Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Andrianarison,
J.-D. Andriamizaka
J.Am.Chem.Soc. **107**, 3378 (1985)
- 27.) C. Couret, J. Escudie, J. Satge, A. Raharinirina,
J.-D. Andriamizaka
J.Am.Chem.Soc. **107**, 8280 (1985)
- 28.) R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn, F. Knoch
Tetrahedron Lett. **27**, 1661 (1986)
- 29.) W. Rundel
Chem.Ber. **101**, 2956 (1968)
- 30.) H. Kessler, W. Rundel
Chem.Ber. **101**, 3350 (1968)
- 31.) F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, A. Gieren,
H. Betz, T. Hübner
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1800 (1985)
- 32.) T.A. Hamor, N. Al-Salim, A.A. West, W.R. McWhinnie
J.Organomet.Chem. **310**, C5 (1986)
- 33.) P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildebrand, D. Ie Van
Z.Naturforsch., Teil B **34**, 1646 (1979)
- 34.) W.-W. du Mont, H.-J. Kroth
Z.Naturforsch., Teil B **36**, 332 (1981)
- 35.) T. Severengiz
Dissertation, Universität Oldenburg, 1985
- 36.) W.-W. du Mont, S. Kubiniok, T. Severengiz
Z.anorg.allg.Chem. **531**, 21 (1985)
- 37.) F. Sladky, B. Bildstein, D. Obendorf
J.Organomet.Chem. **295**, C1 (1985)
- 38.) B. Cetinkaya, I. Gümrükcü, M.F. Lappert and
J.L. Atwood, R.D. Rogers, M.J. Zaworotko
J.Am.Chem.Soc. **102**, 2088 (1980)
- 39.) W.-W. du Mont, M. Grenz
Chem.Ber. **118**, 1045 (1985)

- 40.) E.E. Betts, L.R.C. Barclay
Can.J.Chem. **33**, 1768 (1955)
- 41.) D.E. Pearson, M.G. Frazer, V.S. Frazer, L.C. Washburn
Synthesis 621 (1976)
- 42.) J.C. Huffman, W.A. Nugent, J.K. Kochi
Inorg.Chem. **19**, 2749 (1979)
- 43.) M. Weidenbruch, K. Kramer
J.Organomet.Chem. **291**, 159 (1985)
- 44.) L. Lange, W.-W. du Mont
J.Organomet.Chem. **286**, C1 (1985)
- 45.) W.S. Haller, K.J. Irgolic
J.Organomet.Chem. **38**, 97 (1972)
- 46.) J.L. Piette, M. Renson
Bull.Soc.Chim.Belges. **79**, 353 (1970)
- 47.) K.J. Irgolic
The organic chemistry of tellurium, Gordon and Breach
Science Publishers, New York, London, Paris 1974
- 48.) S. Ludlow, A.E. McCarthy
J.Organomet.Chem. **219**, 169 (1981) und dort zitier-
te Literatur
- 49.) I. Hargittai
The structure of volatile sulphur compounds, D. Reidel
Publishers Company, Dordrecht, Boston, Lancaster 1985
- 50.) J.E. Anderson, L. Henrikson
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1397 (1985)
- 51.) H. Günther
NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verl. Stuttgart,
New York, 1983, S. 331ff
- 52.) L. Pauling
Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl.,
Verlag Chemie, Weinheim 1976
- 53.) W. Voskuil, J.F. Arens
Rec.Trav.Chim.Pay-Bas **82**, 302 (1963)

- 54.) W.-W. du Mont
Angew.Chem. **92**, 562 (1980)
- 55.) R. Hensel
geplante Dissertation, Universität Oldenburg
- 56.) D.H. Brown, R.J. Cross, D. Millington
J.Organomet.Chem. **125**, 213 (1977)
- 57.) B. Cetinkaya, I. Gümrükcü, M.F. Lappert and
J.L. Atwood, R. Shakir
J.Am.Chem.Soc. **102**, 2086 (1980)
- 58.) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, B.J. Samways,
E.L. Weinberg
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1492 (1983)
- 59.) S. Kubiniok, pers. Mitteilung
- 60.) T.A. Banford, A.G. Mc Diarmid
Inorg.Nucl.Chem.Lett. **8**, 733 (1972)
- 61.) H. Schumann, W.-W. du Mont
Z.anorg.allg.Chem. **418**, 259 (1975)
- 62.) A.F. Wells
Structural inorganic chemistry, Clarendon Press,
Oxford 1984 p.1110
- 63.) W.-W. du Mont
Inorg.Chim.Acta **26**, L25 (1978)
- 64.) a) S.P. Kolesnikov, V.I. Shiryaev, O.M. Nefedov
Izv.Akad.Nauk.SSR, Ser.Khim. 584 (1966),
b) G. Rudolph, Diplomarbeit TU Berlin 1975
- 65.) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, J.G. Lasch, N.C. Norman
M. Pakulski, F. Ando, T.C.Wright
Organometallics **3**, 1044 (1984)
- 66.) T. Fjeldberg, A. Haaland, M.F. Lappert,
B.E.R. Schilling, R. Seip, A.J. Thorne
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1407 (1982)
- 67.) P. Jutzi, B. Hielscher
Organometallics **5**, 1201 (1986)

- 68.) R.A. Zingaro, W.C. Cooper
Selenium, Van Nostrand Reinhold Company,
New York, Cincinnati, Toronto, Melbourne 1974
- 69.) P. Jutzi, W. Steiner
Chem.Ber. **109**, 3473 (1976)
- 70.) B.E. Mann, B.F. Taylor
¹³C-NMR-Data for organometallic compounds,
Academic Press, London, New York, Toronto,
San Francisco 1981, p. 159
- 71.) M.R. Bendall, D.M. Dodrell, D.T. Pegg
J.Am.Chem.Soc. **103**, 4603 (1981)
- 72.) P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner,
A. Frank, U. Schubert
Chem.Ber. **111**, 606 (1978)
- 73.) M.P. Bigwood, P.J. Norman, J.J. Zuckerman
J.Am.Chem.Soc. **103**, 7643 (1981)
- 74.) K. Schäfers, Diplomarbeit Universität Oldenburg 1987
- 75.) Lit. 51, S. 234
- 76.) H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, H.R. Loosli
J.Magn.Reson. **57**, 331 (1984)
- 77.) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun
¹³C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag,
Stuttgart 1984
- 78.) W. Saak, pers. Mitteilung
- 79.) K. Kramer, Dissertation Universität Oldenburg 1986
- 80.) G. Brauer
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie Bd.II,
F. Enke Verlag Stuttgart 1978, S. 753

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter
($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für ArSeLi-3THF

Molekül I					Molekül II				
Atom	x	y	z	U11	Atom	x	y	z	U11
Li1	1748(15)	9778(10)	3433(10)	765(50)	Li2	4011(15)	4724(10)	3365(10)	779(50)
Se1	2320(11)	8475(11)	3565(11)	833(9)	Se2	3617(11)	3405(11)	3499(11)	728(9)
C1	2258(7)	7631(5)	2436(4)	480(23)	C19	3226(7)	2590(5)	2386(4)	465(23)
C2	1110(7)	7235(5)	2073(5)	476(23)	C20	4177(7)	2181(5)	1821(4)	448(22)
C3	1035(8)	6785(5)	1211(5)	534(24)	C21	3854(7)	1760(5)	986(5)	514(24)
C4	2039(8)	6664(5)	716(5)	509(24)	C22	2671(8)	1683(5)	685(5)	500(23)
C5	3140(8)	6952(5)	1088(5)	557(25)	C23	1756(8)	2007(5)	1252(5)	614(26)
C6	3313(8)	7415(5)	1927(5)	560(25)	C24	1963(7)	2441(5)	2099(5)	486(23)
C7 -	74(9)	7264(6)	2543(6)	592(70)	C25	5537(7)	2174(6)	2065(5)	299(58)
C8 -	698(8)	8166(6)	2860(6)	572(70)	C26	6277(8)	1559(5)	1324(6)	427(64)
C9 -	1054(8)	6634(6)	2000(6)	451(68)	C27	6155(8)	3002(6)	2349(6)	421(64)
C10	196(9)	7052(6)	3249(6)	835(82)	C28	5638(8)	1849(6)	2706(6)	515(70)
C11	4656(9)	7683(7)	2262(6)	461(75)	C29	837(9)	2707(7)	2655(7)	401(74)
C12	5588(9)	7221(7)	1583(7)	478(75)	C30	953(9)	2463(7)	3339(6)	589(76)
C13	4959(9)	7407(6)	2928(6)	596(76)	C31	637(10)	3629(7)	2987(7)	793(90)
C14	4905(9)	8591(6)	2564(6)	723(80)	C32 -	354(9)	2287(8)	2176(7)	438(80)
C15	1910(11)	6207(7)	- 219(6)	1070(99)	C33	2319(11)	1242(7)	- 246(6)	949(90)
C16	2262(13)	6747(7)	- 586(6)	2901(200)	C34	1703(12)	1833(7)	- 491(6)	1947(136)
C17	2672(12)	5429(7)	- 558(6)	1624(122)	C35	3455(11)	928(7)	- 776(6)	1408(120)
C18	611(11)	5892(7)	- 535(6)	1467(125)	C36	1520(11)	490(7)	- 421(6)	1418(112)
O1	2101(7)	9733(6)	2364(5)	913(57)	O4	3521(8)	4707(6)	2315(5)	1773(80)
C37	2820(14)	10295(7)	2233(9)	1708(150)	C49	3602(15)	4042(8)	1550(9)	2356(176)
C38	3045(14)	9982(9)	1401(10)	1974(161)	C50	3015(17)	4216(10)	970(9)	3177(232)
C39	2387(15)	9229(9)	997(8)	2607(193)	C51	3007(23)	5083(12)	1381(12)	6193(478)
C40	1770(10)	9075(7)	1599(7)	1188(107)	C52	2821(16)	5253(9)	2175(10)	2801(205)
O2	49(6)	10260(4)	3629(5)	879(58)	O5	5700(6)	5143(4)	3581(5)	795(54)
C41 -	627(15)	10473(9)	4321(7)	1501(148)	C53	6412(13)	5163(8)	4254(7)	998(115)
C42 -	1924(14)	10457(9)	4083(10)	960(138)	C54	7660(13)	5340(10)	4138(9)	738(121)
C43 -	1922(15)	10482(10)	3323(9)	1436(169)	C55	7646(16)	5409(11)	3401(12)	1193(169)
C44 -	693(13)	10298(7)	3026(8)	989(108)	C56	6481(14)	5326(8)	3086(8)	1159(124)
O3	2661(9)	10677(6)	4320(5)	1131(77)	O6	3162(9)	5701(5)	4179(4)	987(68)
C45	2476(15)	11503(11)	4647(9)	1725(176)	C57	3671(13)	6496(9)	4577(9)	1702(154)
C46	3637(20)	11939(9)	4837(10)	2529(237)	C58	2752(18)	7062(10)	4998(10)	2973(264)
C47	4511(15)	11260(13)	4701(10)	1234(151)	C59	1842(18)	6601(11)	5066(11)	3180(270)
C48	3826(15)	10603(9)	4643(10)	1361(154)	C60	1937(14)	5751(8)	4384(8)	1258(135)

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$)

Molekül I			
Bindungslängen		Bindungswinkel	
Li1-Se1	257.3(2.0)	Li1-Se1-C1	102.6(0.4)
Se1-C1	193.8(0.6)		
O1-Li1	196.4(2.1)	O1-Li1-Se1	114.7(0.7)
O2-Li1	201.7(1.8)	O2-Li1-Se1	123.6(0.9)
O3-Li1	196.1(1.6)	O3-Li1-Se1	105.4(0.9)

Molekül II			
Bindungslängen		Bindungswinkel	
Li2-Se2	257.2(2.0)	Li2-Se2-C19	103.5(0.4)
Se2-C19	194.1(0.6)		
O4-Li2	195.6(2.1)	O4-Li2-Se2	117.0(0.7)
O5-Li2	195.4(1.7)	O5-Li2-Se2	115.4(0.9)
O6-Li2	198.1(1.6)	O6-Li2-Se2	113.7(0.9)

Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten, die aus den anisotropen berechnet wurden.
(Standardabweichungen) für ArTe-TeAr

	x	y	z	U
Te	1343(1)	6423(1)	7734(1)	48(1)
C(1)	2189(6)	5615(4)	7104(3)	39(2)
C(2)	2386(6)	4881(3)	7333(3)	36(2)
C(3)	2466(6)	4337(4)	6862(3)	43(2)
C(4)	2375(7)	4468(4)	6197(3)	42(2)
C(5)	2385(7)	5202(4)	6010(3)	46(3)
C(6)	2347(6)	5787(4)	6440(3)	38(2)
C(20)	2617(7)	4662(4)	8052(3)	46(3)
C(21)	3667(8)	5169(5)	8421(3)	66(3)
C(22)	1254(8)	4629(5)	8393(4)	74(3)
C(23)	3245(9)	3889(4)	8125(4)	72(3)
C(40)	2345(8)	3835(4)	5689(3)	57(3)
C(41)	1204(22)	3296(10)	5817(10)	117(10)
C(42)	3688(28)	3457(16)	5681(20)	190(22)
C(43)	1978(33)	4114(15)	4954(10)	138(15)
C(44)	3636(26)	3951(11)	5299(11)	82(9)
C(45)	1068(19)	3923(15)	5244(10)	116(12)
C(46)	2502(22)	3071(8)	6053(8)	94(9)
C(60)	2604(8)	6568(4)	6171(4)	53(3)
C(61)	3726(8)	6957(4)	6610(4)	72(4)
C(62)	1294(8)	7033(4)	6086(4)	65(3)
C(63)	3186(10)	6526(4)	5494(4)	91(4)

Bindungslängen (pm)

Te-C(1)	216.5(6)	Te-Tea	271.3(1)
C(1)-C(2)	142.7(9)	C(1)-C(6)	141.9(9)
C(2)-C(3)	139.3(9)	C(2)-C(20)	153.1(9)
C(3)-C(4)	138.5(9)	C(4)-C(5)	139.3(10)
C(4)-C(40)	155.6(10)	C(5)-C(6)	138.8(9)
C(6)-C(60)	155.6(9)	C(20)-C(21)	153.5(10)
C(20)-C(22)	154.3(11)	C(20)-C(23)	154.1(11)
C(40)-C(41)	151.8(22)	C(40)-C(42)	147.6(29)
C(40)-C(43)	161.1(22)	C(40)-C(44)	155.2(26)
C(40)-C(45)	149.5(20)	C(40)-C(46)	158.4(17)
C(41)-C(45)	164.1(31)	C(41)-C(46)	138.0(29)
C(42)-C(44)	119.5(41)	C(42)-C(46)	159.2(38)
C(43)-C(44)	173.6(38)	C(43)-C(45)	115.5(36)
C(60)-C(61)	153.8(11)	C(60)-C(62)	152.9(11)
C(60)-C(63)	154.1(12)		

Bindungswinkel (°)

C(1)-Te-Tea	100.6(2)	Te-C(1)-C(2)	119.3(4)
Te-C(1)-C(6)	119.8(5)	C(2)-C(1)-C(6)	120.3(6)
C(1)-C(2)-C(3)	116.8(5)	C(1)-C(2)-C(20)	124.8(5)
C(3)-C(2)-C(20)	118.2(6)	C(2)-C(3)-C(4)	124.1(6)
C(3)-C(4)-C(5)	115.9(6)	C(3)-C(4)-C(40)	122.0(6)
C(5)-C(4)-C(40)	122.0(6)	C(4)-C(5)-C(6)	124.3(6)
C(1)-C(6)-C(5)	116.8(6)	C(1)-C(6)-C(60)	125.2(6)
C(5)-C(6)-C(60)	117.8(6)	C(2)-C(20)-C(21)	111.4(6)
C(2)-C(20)-C(22)	112.2(5)	C(21)-C(20)-C(22)	111.1(6)
C(2)-C(20)-C(23)	111.3(6)	C(21)-C(20)-C(23)	105.0(6)
C(22)-C(20)-C(23)	105.4(6)	C(4)-C(40)-C(41)	110.1(9)
C(4)-C(40)-C(42)	112.4(14)	C(41)-C(40)-C(42)	110.9(15)
C(4)-C(40)-C(43)	112.7(11)	C(41)-C(40)-C(43)	104.7(14)
C(42)-C(40)-C(43)	105.8(20)	C(4)-C(40)-C(44)	105.6(9)
C(41)-C(40)-C(44)	143.6(12)	C(42)-C(40)-C(44)	46.4(16)
C(43)-C(40)-C(44)	66.6(14)	C(4)-C(40)-C(45)	107.7(11)
C(41)-C(40)-C(45)	66.0(13)	C(42)-C(40)-C(45)	137.5(18)
C(43)-C(40)-C(45)	43.5(14)	C(44)-C(40)-C(45)	109.5(12)
C(4)-C(40)-C(46)	109.9(8)	C(41)-C(40)-C(46)	52.8(11)
C(42)-C(40)-C(46)	62.6(16)	C(43)-C(40)-C(46)	136.8(12)
C(44)-C(40)-C(46)	108.1(12)	C(45)-C(40)-C(46)	115.5(13)
C(40)-C(41)-C(45)	56.3(10)	C(40)-C(41)-C(46)	66.1(12)
C(45)-C(41)-C(46)	119.0(17)	C(40)-C(42)-C(44)	70.1(19)
C(40)-C(42)-C(46)	62.0(14)	C(44)-C(42)-C(46)	130.8(25)
C(40)-C(43)-C(44)	55.1(11)	C(40)-C(43)-C(45)	63.0(14)
C(44)-C(43)-C(45)	117.3(20)	C(40)-C(44)-C(42)	63.4(18)
C(40)-C(44)-C(43)	58.3(12)	C(42)-C(44)-C(43)	113.0(23)
C(40)-C(45)-C(41)	57.7(11)	C(40)-C(45)-C(43)	73.6(16)
C(41)-C(45)-C(43)	123.8(22)	C(40)-C(46)-C(41)	61.2(11)
C(40)-C(46)-C(42)	55.4(12)	C(41)-C(46)-C(42)	111.9(18)
C(6)-C(60)-C(61)	109.8(6)	C(6)-C(60)-C(62)	113.3(6)
C(61)-C(60)-C(62)	111.0(6)	C(6)-C(60)-C(63)	110.8(6)
C(61)-C(60)-C(63)	105.2(6)	C(62)-C(60)-C(63)	106.4(6)

Dank

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. W. Schwarting für die Aufnahme der Massenspektren, Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Für die Anfertigung der ^1H -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen von Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)ditellurid danke ich Herrn Priv.-Doz. H.H. Karsch, für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren mit 90 MHz des Wolframkomplexes aus 3.32. danke ich Herrn Prof. Dr. Leibfritz und Herrn J. Stelten. Herrn Prof. Dr. H. Willner danke ich für die Aufnahme eines Raman-Spektrums. Herrn Prof. Dr. H. G. von Schnering und Herrn Dr. K. Peters sowie Herrn Prof. Dr. S. Pohl und Herrn Dipl.-Chem. W. Saak danke ich für die Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen.

Ich bedanke mich bei Herrn H. Kruse für die stete Unterstützung bei der Lösung analytisch-technischer Probleme.

Ich danke Frau M. Ahrnsen für ihr Engagement und ihre Hilfsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Meyer für die Aufnahme der zweidimensionalen NMR-Spektren des Germa-thiols aus 3.36. und für viele klärende Diskussionen.

Danke Silvia

Lebenslauf

Name: Lutz Lange

Geburtstag: 30.06.1956

Geburtsort: Sande, Kreis Friesland

Eltern: Fritz Lange
Johanna Lange, geb. Sborowski

Familienstand: ledig

Schulen

1963 - 1966: Grundschule in Sande

1966 - 1975: 9 Jahre Gymnasium (Max-Planck-Schule
in Wilhelmshaven)

12.05.1975: Reifeprüfung

Studium

April - Juni 1976: Studium der Chemie an der TU in
Clausthal-Zellerfeld

seit Juni 1976: Studium der Chemie an der Universität
Oldenburg

21.09.1979: Diplom-Chemiker-Vorprüfung

22.09.1983: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Promotion: seit Oktober 1983 im Arbeitskreis von
Prof. Dr. W.-W. du Mont

seit September 1983: wissenschaftlicher Angestellter im
Fachbereich Chemie der Universität
Oldenburg

